

Joachim P. Kloock

**Herstellung und Charakterisierung von
Sensormembranen aus Chalkogenidglasschichten
für den Einsatz als Schwermetallsensoren in
Flüssigkeiten**

Herstellung und Charakterisierung von Sensormembranen aus Chalkogenidglasschichten für den Einsatz als Schwermetallsensoren in Flüssigkeiten

Von Joachim P. Kloock



Universitätsverlag Ilmenau
2009

Impressum

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Diese Arbeit hat der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität Ilmenau als Dissertation vorgelegen

Tag der Einreichung: 4. Juni 2007

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Theodor Doll
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael J. Schöning
Fachhochschule Aachen

3. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Ivo W. Rangelow
Technische Universität Ilmenau

Tag der Verteidigung: 24. Oktober 2008

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

Universitätsverlag Ilmenau

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag

Herstellung und Auslieferung

Verlagshaus Monsenstein und Vannerdat OHG

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

www.mv-verlag.de

ISBN 978-3-939473-43-5 (Druckausgabe)

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2008000238

Meinen Eltern ...

Zusammenfassung

Die Detektion und Überwachung von Umweltparametern wie z.B. Schwermetallen gewinnt in der heutigen Zeit zunehmend an Bedeutung. Eine Möglichkeit zur Messung von Schwermetallen bieten ionenselektive Elektroden auf der Basis von Chalkogenidgläsern. Allerdings ist die Herstellung dieser Materialien zeit- und kostenintensiv. Weiterhin fehlt die Möglichkeit der Miniaturisierung für die Herstellung von Sensorsystemen für "Vor-Ort"-Messungen. Um dieses Problem zu lösen, werden im Rahmen dieser Arbeit Chalkogenidglasschichten für den Nachweis von Cadmium, Blei, Kupfer, Thallium und Silber in Flüssigkeiten mittels gepulster Laserabscheidung (PLD: Pulsed Laser Deposition) hergestellt und charakterisiert. Die Abscheidung der Schichten erfolgt auf Silizium-Substrate. Die physikalische Charakterisierung der Schichten erfolgt mittels Video-Mikroskopie, Rutherforddrückstreuung (RBS) und Rasterelektronenmikroskopie (REM). Elektrochemisch werden die hergestellten Schichten mittels ionenselektiver Potentiometrie sowie Impedanzspektroskopie untersucht. Weiterhin werden die charakterisierten Schichten in ein siliziumbasiertes Sensorarray integriert und untersucht. Für eine zusätzliche Materialcharakterisierung werden feldeffektbasierte Sensorstrukturen, wie die Elektrolyt/ Isolator/ Halbleiter (EIS)-Struktur, der lichtadressierbare potentiometrische Sensor (LAPS) und der ionenselektive Feldeffekttransistor (ISFET) verwendet. Für ein besseres Verständnis der Vorgänge zum Potentialbildungsmechanismus an der Phasengrenze "Fest/ Flüssig" der Chalkogenidglasschichten wird exemplarisch ein Cadmium-selektives Chalkogenidglasmaterial mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert. Für das untersuchte System wird ein theoretisches Modell in Form eines elektrischen Ersatzschaltbildes erstellt und mit den gemessenen Daten verglichen. Der Einsatz des entwickelten Sensorsystems für die Untersuchung von komplexen Flüssigkeitsmischungen auf der Basis einer "elektronischen Zunge" wird diskutiert.

Abstract

Nowadays, the detection and monitoring of environmental parameters such as heavy metals is of increasing significance. One possibility for the measurement of heavy metals in aqueous solution offer ion-selective electrodes based on chalcogenide glass materials. However, the fabrication of this kind of materials is time-consuming and cost-intensive. Furthermore, their miniaturisation in order to fabricate sensor systems for "on-site"-measurements has not been solved, so far.

Therefore, in this work chalcogenide glass-based thin films for the detection of cadmium, lead, copper, thallium and silver in aqueous solution will be prepared by means of the pulsed laser deposition (PLD) process. The thin films are deposited onto silicon substrates. The physical characterisation of the thin films is carried out by means of video-microscopy, Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and scanning electron microscopy (SEM). The fabricated thin films are electrochemically characterised by means of ion-selective potentiometry as well as impedance spectroscopy. Furthermore, the investigated thin films have been integrated into a silicon-based sensor array. For extended material characterisation, field-effect-based sensor structures such as the electrolyte/ insulator/ semiconductor (EIS) structure, the light-addressable potentiometric sensor (LAPS) and the ion-selective field-effect transistor (ISFET) have been chosen as different transducer systems. For a better understanding of the potential-generating mechanism at the interface "solid/ liquid" of the chalcogenide glass thin film, a cadmium-selective chalcogenide glass material has been additionally characterised by means of impedance spectroscopy. A theoretical model based on an electrical equivalent circuit for the investigated material is presented and compared together with the measured data. The application of the developed sensor system for the analysis of complex liquid mixtures on the basis of an "electronic tongue"-type device will be discussed.

Danksagung

Die hier vorgestellte Arbeit ist während meiner Arbeit am Institut für Nano- und Biotechnologien an der Fachhochschule Aachen, Standort Jülich sowie am Institut für Bio- und Nanosysteme der Forschungszentrum Jülich GmbH im Rahmen einer kooperativen Promotion mit der Technischen Universität Ilmenau entstanden. Sie wurde im Rahmen eines Stipendiums aus dem Assistentenprogramm des Ministerium für Innovation, Wissenschaft, Forschung und Technologie des Landes Nordrhein-Westfalen finanziell unterstützt. An dieser Stelle möchte ich allen Personen herzlich danken, die zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Theodor Doll für die freundliche Betreuung meiner Arbeit als Hauptgutachter sowie sein stetes Interesse, seine Hilfsbereitschaft und seine Korrekturen am Manuskript.

Herrn Prof. Dr. Michael J. Schöning für die interessante Themenstellung dieser Arbeit, die freundschaftliche Betreuung, seine stete Diskussionsbereitschaft, die nicht nur fachlich für mich gewinnbringend war, den Freiraum, den er mir für meine Arbeit und andere Projekte gegeben hat sowie das Vertrauen, das er mir entgegengebracht hat, das Korrekturlesen der Arbeit und die Möglichkeit, meine Arbeiten auf nationalen und internationalen Konferenzen vorzustellen.

Herrn Prof. Dr. Ivo W. Rangelow für die Erstellung des Gutachtens und sein Interesse an meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Andreas Offenhäuser für die Nutzung des Reinraums und der Laboratorien im Institut für Bio- und Nanosysteme der Forschungszentrum Jülich GmbH.

Herrn Dipl.-Ing. Alfred Steffen sowie Herrn Jürgen Müller für die Hilfe und freundliche Unterstützung im Reinraum.

Herrn Dr. Jürgen Schubert, Herrn Dipl.-Phys. Tassilo Heeg und Herrn Willi Zander für die Hilfe und Einführung in die PLD-Technologie sowie die Unterstützung bei RBS-Messungen.

Herrn Dipl.-Ing. Hans Peter Boehm für die Unterstützung bei der Erstellung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Herrn Dipl.-Ing. Johannes Platen und Herrn Dipl.-Ing. David Rolka für die

Unterstützung bei der Herstellung der unterschiedlichen Transducer- und Array-Strukturen.

Herrn Dipl.-Ing. Torsten Wagner, MSc. für zahlreiche fruchtbare Diskussionen, seine stete Hilfsbereitschaft und moralische Unterstützung. Vielen Dank für den L^AT_EX-Tip.

Der gesamten Arbeitsgruppe Chemo- und Biosensorik des Instituts für Nano- und Biotechnologien der Fachhochschule Aachen, Standort Jülich, insbesondere den Herren Prof. Dr. Arshak Poghossian und Dipl.-Ing. Niko Näther, für das angenehme Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft rund um die Uhr.

Den Studentinnen und Studenten, die ich im Rahmen von Master-, Diplom-, Bachelor- und Studienarbeiten am Institut für Nano- und Biotechnologien an der Fachhochschule Aachen, Standort Jülich und im Forschungszentrum Jülich wissenschaftlich betreuen durfte.

Herrn Dr. Andrey Bratov und Frau Dr. Lia Moreno vom Centro Nacional de Microelectrónica, Barcelona für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung auf dem Gebiet der ISFET-basierten Transducer.

Frau Dr. Youlia Mourzina, Herrn Prof. Yuri Ermolenko und Herrn Prof. Yuri G. Vlasov von der Universität St. Petersburg für die Herstellung der unterschiedlichen Chalkogenidglasmaterialien und deren Bereitstellung sowie deren stetes Interesse an meiner Arbeit.

Dem BMBF für die Finanzierung einiger Teilaspekte dieser Arbeit im Rahmen des Projektes 'SAFE'.

Der Dr.-Klaus-Günther-Jung-Stiftung der Heinrich Heine Universität Düsseldorf für die finanzielle Unterstützung bei Tagungsreisen.

Den Technologietransferstellen der Fachhochschule Aachen, Standort Jülich und der Forschungszentrum Jülich GmbH, insbesondere Herrn Dr. Bernd Kraus und Herrn Dipl.-Ing. Reinold Wagner, für die Möglichkeit, meine Arbeit auf nationalen und internationalen Messen vorzustellen.

Meinen Eltern Albert und Brigitte Kloock sowie meinem Bruder Volker für Ihre stete Unterstützung vor, während und nach dem Studium.

Meiner Frau Heike für Ihre Unterstützung, Liebe, Motivation und Verständnis während der gesamten Arbeit.

Thesen:

- Ein Schwerpunkt der vorliegenden Dissertation ist die Herstellung von miniaturisierten Sensormembranen für den Nachweis von Schwermetallionen in Flüssigkeiten. Als komplexe Membranmaterialien werden Chalkogenidgläser verwendet, die sich besonders durch ihre Stabilität im Vergleich zu anderen Membranmaterialien (z.B. polykristalline Presslinge oder organische Ionophor-basierte Materialien) in Flüssigkeiten auszeichnen.
- Für die Miniaturisierung der Sensormembranen auf der Basis von Chalkogenidgläsern wird die gepulste Laserabscheidung (PLD: Pulsed Laser Deposition) als Verfahren eingesetzt. Die PLD, bekannt für die Herstellung von supraleitenden Materialien, soll das Chalkogenidglasmaterial in den Dünnschichtzustand überführen. Ein wichtiger Parameter ist hierbei der stöchiometrische Transfer des Targetmaterials. Durch den PLD-Prozess können Chalkogenidglasschichten kompatibel zu den Verfahren der Siliziumplanartechnologie hergestellt werden. Weiterhin ist der PLD-Prozess mit einer Kostenreduktion verbunden, da von einem Ausgangsmaterial (Target) "hunderte" dünne Schichten hergestellt werden können. Das Chalkogenidglas soll im ersten Schritt auf strukturierte Siliziumsubstrate abgeschieden und untersucht werden.
- Die hergestellten Chalkogenidglasschichten werden zunächst anhand der Morphologie und des stöchiometrischen Transfers der unterschiedlichen Chalkogenidglasmaterialien physikalisch charakterisiert. Im weiteren Verlauf werden die hergestellten Sensormembranen in Flüssigkeit untersucht und mit konventionellen Bulk-Chalkogenidgläsern auf ihre sensorischen Eigenschaften hin verglichen. Bei einem stöchiometrischen Transfer der Sensorschichten durch den PLD-Prozess sind vergleichbare Sensoreigenschaften wie bei den bekannten makroskopischen ionenselektiven Elektroden zu erwarten. Im Fokus der elektrochemischen Untersuchungen an den hergestellten Chalkogenidglasschichten stehen Sensorparameter wie die Sensitivität, Selektivität, Nachweisgrenze, Stabilität, etc.
- Ein weiterer Teil dieser Dissertation beschäftigt sich mit Untersuchungen zum besseren Verständnis des Potentialbildungsmechanismus der hergestellten Chalkogenidglasschichten an der Phasengrenze "fest/ flüssig". Als Messmethode wurde hierbei die elektrochemische Impedanzspektroskopie verwendet.

- Als Transducerstrukturen für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen werden Dünnschichtelektroden (μ ISE) und feldeffekt-basierte Elektrolyt-Isolator-Halbleiter (EIS)-Strukturen verwendet. Durch den Einsatz der unterschiedlichen Transduktionsprinzipien können zusätzlich Informationen über die elektrochemische Potentialbildung gewonnen werden.
- Aufbauend auf diesen Untersuchungen werden Modelle in Form von elektrischen Ersatzschaltbildern für die beiden unterschiedlichen Sensorstrukturen aufgestellt und bewertet. In den Modellen sollen sowohl die komplette Sensoranordnung als auch die Sensormembran mit der Phasengrenze "fest/ flüssig" abgebildet werden. Aus den Ergebnissen soll eine Aussage über das Design der Dünnschichtsensoren auf Chalkogenidglasbasis abgeleitet werden.
- Zur Charakterisierung eines möglichen Einflusses der unterschiedlichen Transducerstrukturen werden neben den μ ISE- und EIS-Strukturen auch lichtadressierbare potentiometrische Sensorstrukturen (LAPS) und ionensensitive Feldeffekttransistoren (ISFET) als mögliche Bauelemente für miniaturisierte Chalkogenidglassensoren untersucht. Dies erfolgt am Beispiel eines cadmium-selektiven Chalkogenidglasmaterials.
- Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Integration unterschiedlicher Chalkogenidglasschichten zu einem Sensorarray. Die Sensorstrukturen werden mittels Siliziumplanartechnologie gefertigt. Die Abscheidung der Sensormembranen erfolgt mittels PLD-Prozess. Ziel ist hierbei die Integration mehrerer unterschiedlicher Sensormembranen auf der Basis von Chalkogenidgläsern auf einem Chip zum simultanen Nachweis mehrerer Schwermetallionen.
- Die Herstellung von Chalkogenidgläsern als dünne Schicht bietet die Möglichkeit der Fertigung zukünftiger integrierter Sensorarray-Systeme. So können Messsysteme auf der Basis einer "elektronischen Zunge" miniaturisiert aufgebaut und konzipiert werden. Dies bietet den Vorteil eines kompakten portablen Mess- und Analysesystems für eine "Vor-Ort"-Analytik.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis	XI
Symbolverzeichnis	XIII
1 Einleitung und Motivation	1
1.1 Einführung in die Chemo- und Biosensorik	2
1.2 Ionenselektive Potentiometrie für sensorische Applikationen	3
1.3 Nachweis von Schwermetallen mit potentiometrischen Sensoren	4
1.4 Zielsetzung der Arbeit	4
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Ionenselektive Potentiometrie	7
2.1.1 Phasengrenze "Fest/Flüssig"	10
2.1.2 Nernst- und Nikolskygleichung	12
2.1.3 Referenzelektroden	13
2.1.4 Ionenselektive Elektroden	15
2.2 Feldeffektbasierte Flüssigkeitssensorik	17
2.2.1 Elektrolyt/Isolator/Halbleiter (EIS)-Struktur	17
2.2.2 Alternative Feldeffektsysteme	21
2.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	26
2.4 Chalkogenidgläser als ionenselektive Sensormembranen	27
2.4.1 Funktionsprinzip	30
2.4.2 Miniaturisierung der Sensormembranen	33
2.5 Signalverarbeitungskonzepte	35
3 Experimentelles	37
3.1 Physikalische Analysetechniken	37
3.1.1 Optische Mikroskopie	37
3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie	38
3.1.3 Rutherford-Rückstreuung-Spektroskopie	38
3.1.4 Oberflächen-Profilometrie	41
3.2 Elektrochemische Analysetechniken	42
3.2.1 Ionenselektive Potentiometrie	42

3.2.2	Kapazitäts/Spannungs- und ConCap-Messungen . . .	45
3.2.3	Messungen an alternativen Feldeffektsystemen	49
3.2.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	51
3.3	Sensorherstellung	53
3.3.1	Maskendesign	53
3.3.2	Herstellung der Trägersubstrate	54
3.3.2.1	Thermische Oxidation	55
3.3.2.2	Strukturierung mittels Photolithographie . .	56
3.3.2.3	Metallisierung	57
3.3.2.4	Passivierung auf Waferebene	58
3.3.2.5	Ätzverfahren	59
3.3.3	Gepulste Laserabscheidung	60
3.3.4	Endmontage	63
3.3.5	Zusammenfassende Gegenüberstellung	65
4	Ergebnisse und Diskussion	69
4.1	μ ISE-Einzelsensorstrukturen	70
4.1.1	Physikalische Charakterisierung	70
4.1.2	Elektrochemische Charakterisierung	83
4.2	μ ISE-Sensorarraystrukturen	98
4.2.1	Physikalische Charakterisierung	99
4.2.2	Elektrochemische Charakterisierung	100
4.3	Feldeffektbasierte Sensoren	106
4.3.1	Elektrolyt/Isolator/Halbleiter (EIS)-Struktur	106
4.3.2	Alternative Feldeffektsysteme	112
4.4	Modellierung eines elektrischen Ersatzschaltbildes	117
4.5	Abschließender Vergleich	129
5	Zusammenfassung und Ausblick	135
	Literaturverzeichnis	143
A	Herstellen der Lösungen	165
B	RCA-Reinigung	167
C	Herstellung der Sensorarraystrukturen	169

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung des Funktionsprinzips von Bio- und Chemosensoren mit unterschiedlichen Transducerprinzipien. . .	2
2.1	Schematische Darstellung einer potentiometrischen Messkette mit ionenselektiver Elektrode (links) und Referenzelektrode (rechts).	8
2.2	Schematische Darstellung des Potentialverlaufs in der potentiometrischen Messkette (nach [6]).	9
2.3	Schematische Darstellung der Phasengrenze Elektrode/ Flüssigkeit (oben) mit Potentialverteilung (unten) und elektrischem Ersatzschaltbild (rechts) (nach [32, 37]).	11
2.4	Schematische Darstellung der MOS-Struktur (links) und der EIS-Struktur (rechts).	18
2.5	Bändermodell einer idealen MOS-Struktur (p-dotierter Halbleiter) für den Flachbandfall ($U=0$) [oben] und den drei Modi Anreicherung ($U<0$) [unten links], Verarmung ($U>0$) [unten mitte] und Inversion ($U\gg 0$) [unten rechts] (nach [74, 75]). . . .	19
2.6	Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der LAPS-Struktur.	22
2.7	Schematische Darstellung einer MOSFET-Struktur (links) im Vergleich zur ISFET-Struktur (rechts).	24
2.8	Elektrisches Ersatzschaltbild nach dem Randles-Modell (links) sowie das korrespondierende Bode- (rechts oben) und Nyquist-Diagramm (rechts unten).	27
2.9	Chalkogenidglas (Materialsystem: $CdSAgIAs_2S_3$) direkt nach dem Herstellungsprozess in der evakuierten Quarzglasampulle. .	29
2.10	Ionenselektive Elektroden auf der Basis von Chalkogenidgläsern für den Nachweis von Cd^{2+} und Tl^+ in Flüssigkeiten. . .	30
2.11	Schematische Darstellung der modifizierten Oberflächenschicht am Beispiel eines Cu^{2+} -sensitiven Chalkogenidglases (nach [132]).	31

2.12	Schematische Darstellung des Potentialverlaufs bei zwei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen einer Chalkogenidglas-elektrode mit modifizierter Oberflächenschicht.	32
2.13	Schematische Darstellung des Potentialverlaufs bei zwei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen für eine feldeffektbasierte EIS-Struktur mit Chalkogenidglasmaterial.	33
3.1	Schematische Darstellung des Experiments zur RBS-Messung.	39
3.2	Darstellung eines vereinfachten RBS-Spektrums.	41
3.3	Exemplarische Schichtdickenmessung einer Cd-selektiven Chalkogenidglasschicht mit einem Oberflächenprofilometer der Firma Sloan (Typ: DEKTAK II, Dicke der Schicht: $1,52 \mu\text{m}$.)	42
3.4	Elektrisches Schaltbild eines Spannungsfolgers zur hochohmigen Messung (nach [4, 6]).	43
3.5	Schematische Darstellung des potentiometrischen Messplatzes zur elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten μISE - und Sensorarray-Strukturen.	44
3.6	Schematische Darstellung des Messaufbaus zur elektrochemischen Charakterisierung der EIS-Strukturen und verwendete Sensorstruktur (Vergrößerung).	46
3.7	Schematische Darstellung der Verschiebung der C/U-Kurve in Abhängigkeit der Ionenkonzentration (links) sowie der korrespondierenden Kalibrierkurve (rechts).	48
3.8	Schematische Darstellung einer ConCap-Messung (links) mit korrespondierender Kalibrierkurve (rechts).	48
3.9	Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Untersuchung der LAPS-Struktur.	50
3.10	Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Untersuchung des ISFET auf der Basis der BESOI-Technologie im "constant charge"-Modus.	51
3.11	Beispielhafte Darstellung der drei einzelnen Maskenschritte (oben) zur Herstellung der Sensorarraystrukturen und Gesamtansicht des Sensorarrays (unten).	54
3.12	Schritte zur Herstellung der μISE -Strukturen mittels photolithographischem Prozess.	57
3.13	Schematische Darstellung der gepulsten Laserabscheidung in "off-axis"-Geometrie.	61
3.14	Aufnahme eines laufenden PLD-Prozesses mit Blei-selektivem Chalkogenidglas-Targetmaterial ($PbSAgIAs_2S_3$).	63
3.15	Schematische Schnittdarstellung der verkapselten Sensorstrukturen μISE (oben) und Sensorarray (unten).	64
3.16	Schematische Darstellung der Herstellungsschritte der entwickelten Sensorarraystrukturen.	66

3.17	Schematische Darstellung der Herstellungsschritte der EIS-Strukturen.	67
4.1	Videomikroskopische Aufnahme des verwendeten Siliziumsubstrats mit Metallelektrode vor und nach dem PLD-Prozess der Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht auf der Basis des Materialsystems $CdSAgIAs_2S_3$ (links) und der fertig verkapselten μ ISE-Struktur (rechts).	71
4.2	RBS-Messung und Simulation einer Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ (schwarze Kurve: Messung / rote Kurve: Simulation).	72
4.3	REM-Aufnahmen einer Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ bei unterschiedlichen Vergrößerungen.	73
4.4	RBS-Messung und Simulation einer Pb^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $PbSAgIAs_2S_3$ (schwarze Kurve: Messung / rote Kurve: Simulation).	74
4.5	REM-Aufnahmen einer Pb^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $PbSAgIAs_2S_3$ bei unterschiedlichen Vergrößerungen.	75
4.6	RBS-Messung und Simulation einer Cu^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $CuAgAsSe$ (schwarze Kurve: Messung / rote Kurve: Simulation).	76
4.7	REM-Aufnahmen einer Cu^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $CuAgAsSe$ bei unterschiedlichen Vergrößerungen.	77
4.8	RBS-Messung und Simulation einer Ag^+ -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $AgIAs_2S_3$ (schwarze Kurve: Messung / rote Kurve: Simulation).	79
4.9	REM-Aufnahmen einer Ag^+ -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $AgIAs_2S_3$ bei unterschiedlichen Vergrößerungen.	80
4.10	TEM-Aufnahme einer Ag^+ -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $AgIAs_2S_3$	80
4.11	RBS-Messung und Simulation einer Tl^+ -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $TlIAgIAs_2S_3$ (schwarze Kurve: Messung / rote Kurve: Simulation).	81
4.12	REM-Aufnahmen einer Tl^+ -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $TlIAgIAs_2S_3$ bei unterschiedlichen Vergrößerungen.	82
4.13	Dynamische Sensorantwort eines Cd^{2+} -selektiven Dünnschicht-sensors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $CdSAgIAs_2S_3$	85

4.14	Kalibrierkurve eines Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsen- sors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $CdSAgIAS_2S_3$.	86
4.15	pH-Abhängigkeit des Messsignals eines Cd^{2+} -selektiven Dün- nschichtsen- sors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $CdSAgIAS_2S_3$ bei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen.	87
4.16	Hystereseverhalten des Messsignals eines Cd^{2+} -selektiven Dün- nschichtsen- sors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $CdSAgIAS_2S_3$.	88
4.17	Bestimmung des Selektivitätskoeffizienten eines Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsen- sors auf der Basis des Chalkogenidglas-Material- systems $CdSAgIAS_2S_3$.	89
4.18	Langzeitstabilität eines Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsen- sors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $CdSAgIAS_2S_3$.	90
4.19	Kalibrierkurve eines Pb^{2+} -selektiven Dünnschichtsen- sors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $PbSAgIAS_2S_3$.	92
4.20	Kalibrierkurve eines Cu^{2+} -selektiven Dünnschichtsen- sors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $CuAgAsSe$.	94
4.21	Kalibrierkurve eines Ag^+ -selektiven Dünnschichtsen- sors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $AgIAS_2S_3$.	95
4.22	Kalibrierkurve eines Tl^+ -selektiven Dünnschichtsen- sors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $TlIAS_2S_3$.	97
4.23	Videomikroskopische Aufnahme des neuartigen Sensorarrays auf der Basis von Chalkogenidglasschichten für den Nachweis von Pb^{2+} -, Cd^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen in Flüssigkeiten auf Chi- plevel (links) und als montiertes Sensorsystem (rechts).	99
4.24	REM-Aufnahme des Kantenbereiches der vergrabenen Cd^{2+} - selektiven Chalkogenidglasschicht (links) sowie der Pb^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht (rechts) des Sensorarrays.	100
4.25	Sensorantwort der einzelnen Sensormembranen der Sensorar- raystruktur bei der Messung in Cd^{2+} -Kalibrierlösung.	102
4.26	Sensorantwort der einzelnen Sensormembranen der Sensorar- raystruktur bei der Messung in Pb^{2+} -Kalibrierlösung.	103
4.27	Sensorantwort der einzelnen Sensormembranen der Sensorar- raystruktur bei der Messung in Cu^{2+} -Kalibrierlösung.	104
4.28	C/U-Kurven des Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensors mit dem Chalko- genidglas-Materialsystem $CdSAgIAS_2S_3$ bei unterschiedlichen Cd^{2+} -Konzentrationen.	107
4.29	ConCap-Messung eines Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensors mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $CdSAgIAS_2S_3$ bei unterschied- lichen Cd^{2+} -Konzentrationen.	108
4.30	Kalibrierkurve eines Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensors mit dem Chalko- genidglas-Materialsystem $CdSAgIAS_2S_3$ bei unterschiedlichen Cd^{2+} -Konzentrationen.	109

4.31	REM-Untersuchungen des Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensors mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ direkt nach der Herstellung (links) und nach 50 Tagen (rechts).	109
4.32	RBS-Langzeituntersuchung des Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensors mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ über einen Zeitraum von 50 Tagen in Cd^{2+} -Lösung mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$	110
4.33	Langzeituntersuchung der Sensitivität des Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensors mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$.	111
4.34	Videomikroskopische Aufnahme eines ISFET mit dem Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas $CdSAgIAs_2S_3$.	112
4.35	Dynamische Kalibrierung eines ISFET mit dem Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas $CdSAgIAs_2S_3$.	113
4.36	Kalibrierkurve eines ISFET mit dem Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas $CdSAgIAs_2S_3$.	114
4.37	Videomikroskopische Aufnahme der verwendeten LAPS-Struktur mit dem Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas $CdSAgIAs_2S_3$ (links) sowie der 16-fach Ausleseseinheit (rechts).	115
4.38	CC-Messung der verwendeten LAPS-Struktur mit Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas $CdSAgIAs_2S_3$ und pH-sensitiver Ta_2O_5 -Schicht.	116
4.39	Schematische Darstellung der MCM-Struktur (links) sowie der μ ISE-Struktur mit Elektrolytkontakt und Referenzelektrode (rechts).	118
4.40	Impedanz und Phase der untersuchten MCM-Struktur mit einer Dicke der Chalkogenidglasschicht von 150 nm .	119
4.41	Strom/Spannungskurve einer MCM-Struktur mit einer Dicke der Chalkogenidglasschicht von 150 nm .	120
4.42	Impedanz und Phase von μ ISE-Strukturen bei Messungen mit unterschiedlichen Schichtdicken des Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasmaterials in Basislösung.	121
4.43	Impedanz und Phase der μ ISE-Struktur bei Messungen in Lösung mit unterschiedlicher Cd^{2+} -Konzentration mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglasmaterial mit einer Schichtdicke von 1200 nm .	122
4.44	Schematische Darstellung des elektrischen Ersatzschaltbildes des Messaufbaus einer μ ISE-Struktur mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglas.	123
4.45	Gegenüberstellung der gemessenen Impedanz- und Phasenwerte der Messkette (Punkte) und der Daten des Fit (durchgezogene Linien) für die μ ISE-Struktur mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglasmaterial bei einer Cd^{2+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.	124

4.46	Impedanz und Phase von EIS-Strukturen bei Messungen mit unterschiedlichen Schichtdicken des Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasmaterials im Verarmungsbereich (-0,7 V).	125
4.47	Impedanz und Phase einer EIS-Struktur bei Messungen in Lösung mit unterschiedlicher Cd^{2+} -Konzentration im Verarmungsbereich (-0,7 V) mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglasmaterial.	126
4.48	Realteil und Imaginärteil einer EIS-Struktur bei Messungen in Lösung mit unterschiedlicher Cd^{2+} -Konzentration im Verarmungsbereich (-0,7 V) mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglasmaterial.	127
4.49	Schematische Darstellung des elektrischen Ersatzschaltbildes des Messaufbaus einer feldeffektbasierten EIS-Struktur mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglas.	127
4.50	Gegenüberstellung der gemessenen Impedanz- und Phasenwerte der Messkette und der Daten des Fit für die EIS-Struktur mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglasmaterial im Verarmungsbereich bei einer Cd^{2+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$	128
5.1	Sensorantwort der einzelnen Sensormembranen der Sensorarraystruktur bei der Messung in einer gemischten Kalibrierlösung (Cd^{2+}/Ni^{2+} -Lösung).	137
5.2	Normierte Kalibrierkurven der einzelnen Sensormembranen der Sensorarraystruktur bei der Messung in einer gemischten Kalibrierlösung (Cd^{2+}/Ni^{2+} -Lösung).	138
5.3	Radarplot der Messergebnisse des neu entwickelten Sensorarrays bei der Messung in einer Cd^{2+}/Zn^{2+} -Lösung (links) sowie einer Cd^{2+}/Ni^{2+} -Lösung (rechts). Der jeweilige Pfeil markiert die Richtung der ansteigenden Ionenkonzentration. . . .	139
5.4	Sensorarraysysteme auf der Basis der μ ISE (links) sowie der feldeffektbasierten Sensorstrukturen ISFET (Mitte) und LAPS (rechts).	140

Tabellenverzeichnis

2.1	Chalkogenidglasmaterialien für den Nachweis von Ionen in Flüssigkeiten (Bulk-Material).	29
2.2	Zusammenfassung physikalisch abgeschiedener Chalkogenidglas-schichten für den Nachweis von Ionen in Flüssigkeiten.	34
3.1	Spezifikation der verwendeten Siliziumwafer zur Herstellung der μ ISE-, μ ISE-Sensorarray- und EIS-Strukturen.	55
3.2	Übersicht über die verwendeten Materialien zur elektrischen Kontaktierung.	58
3.3	Verwendete Prozessparameter der gepulsten Laserabscheidung.	62
3.4	Verwendete Targetmaterialien für die gepulste Laserabscheidung sowie den jeweils hergestellten Sensorstrukturen.	63
4.1	Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Targets und der hergestellten Schichten des Chalkogenidglas-Material-systems $CdSAgIAs_2S_3$	73
4.2	Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Targets und der hergestellten Schichten des Chalkogenidglas-Material-systems $PbSAgIAs_2S_3$	75
4.3	Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Targets und der hergestellten Schichten des Chalkogenidglas-Material-systems $CuAgAsSe$	77
4.4	Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Targets und der hergestellten Schichten des Chalkogenidglas-Material-systems $AgIAs_2S_3$	78
4.5	Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Targets und der hergestellten Schichten des Chalkogenidglas-Material-systems $TlAgIAs_2S_3$	81
4.6	Übersicht über die erreichten Depositionsraten des PLD-Prozesses für unterschiedliche Chalkogenidglasmaterialien (+++: gute Stöchiometrie, ++: Abweichungen im stöchiometrischen Verhalten).	82

4.7	Leitfähigkeit und pH-Wert der verwendeten Kalibrierlösungen am Beispiel des Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsen- sors.	84
4.8	Vergleich der Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der konventionellen Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis und der neuartigen μ ISE-Strukturen am Beispiel des Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasmaterials.	91
4.9	Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der Dünnschichtsensoren mit PLD-abgeschiedenem Chalkogenidglas für den Nachweis von zweiwertigen Schwermetallionen in Flüssigkeiten.	97
4.10	Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der Dünnschichtsensoren mit PLD-abgeschiedenem Chalkogenidglas für den Nachweis von einwertigen Schwermetallionen in Flüssigkeiten.	98
4.11	Ergebnisse der Untersuchungen zur Querempfindlichkeit des miniaturisierten Sensorarrays.	105
4.12	Vergleich der elektrochemischen Parameter der μ ISE-, EIS-LAPS- und ISFET-Strukturen mit dem Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas $CdSAgIAS_2S_3$	129

Abkürzungsverzeichnis

Abk.	Beschreibung
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ACS	American Chemical Society
ANN	Artificial Neural Network
BESOI	Bonded and Etched-Back Silicon-On-Insulator
BioFET	biosensitiver Feldeffekttransistor
CC	Constant Current
CCD	Coupled Charged Device
CIP	Cleaning In Place
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
ConCap	Constant Capacitance
CPE	Constant Phase Element
CVD	Chemical Vapor Deposition
CZ	Czochralski-Verfahren
DAQ	Data Acquisition
DFA	Discriminant Function Analysis
EIS	Electrolyte Insulator Semiconductor
ELIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EOS	Electrolyte Oxide Semiconductor
μ E-tongue	miniaturisierte elektronische Zunge
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
FZ	Float Zone-Verfahren
GPIB	General Purpose Interface Bus
HMDS	Hexamethyldisiloxan
HPLC	High Performance (Pressure) Liquid Chromatography
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers
IR	Infrarot
IS	Impedanzspektroskopie
ISE	Ionenselektive Elektrode
μ ISE	miniaturisierte Ionenselektive Elektrode
ISFET	ionensensitiver Feldeffekttransistor

Abk.	Beschreibung
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KNN	künstliche neuronale Netze
LAPS	lichtadressierbarer potentiometrischer Sensor
LDA	Linear Discriminant Analysis
LED	Light Emitting Diode
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MAPLE	Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation
MCM	Metall Chalkogenidglas Metall
MIF	Metal Ion Free
MIS	Metal Insulator Semiconductor
modOS	modifizierte Oberflächenschicht
MOS	Metal Oxide Semiconductor
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor
MS	Massenspektroskopie
ONO	Oxid-Nitrid-Oxid
PCA	Principle Component Analysis
PCR	Principle Component Regression
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PLD	Pulsed Laser Deposition
PLS	Partial Last Square
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	Physical Vapor Deposition
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
RCA	Radio Corporation of America
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Radio Frequency
RIE	Reactive Ion Etching
RTP	Rapid Thermal Processing
SHE	Standard Hydrogen Electrode
SOM	Self Organizing Maps
μ TAS	Micro Total Analysis System
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UHV	Ultrahochvakuum

Symbolverzeichnis

Symb.	Beschreibung
A	wirksame Fläche
A_G	Fläche des Gate-Bereiches
a_i	Aktivität des Primärions i
a_j	Aktivität des Störions j
C	Kapazität (allgemein)
C_{chal}	Kapazität der Chalkogenidglasschicht
C_{DS}	Doppelschichtkapazität
C_{dpl}	Kapazität der Verarmungsschicht
C_{ges}	Gesamtkapazität
C_{in}	Eingangskapazität
C_{int}	Kapazität der Phasengrenze
C_{iso}	Isolatorkapazität
C_{max}	Maximalkapazität
$C_{me-chal}$	Kapazität des Metall/ Chalkogenidglas-Kontaktes
C_{mes}	gemessene Kapazität
c_i	Konzentration eines Stoffes i
c_j	Konzentration eines Stoffes j
d	Dicke (allgemein)
d_{dpl}	Dicke der Verarmungsschicht
d_{iso}	Dicke des Isolators
d_{Si}	Dicke des Silizium
d_{SiO_2}	Dicke der SiO_2 -Schicht
e	Elementarladung ($e = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
$d\sigma_s/d\Omega$	Differentieller Wirkungsquerschnitt
dE/dx	Energieverlust pro Wegeinheit
E_1	Startenergie eines Teilchens
E_2	Energie nach Streuung
E_F	Ferminiveau
E_g	Bandlücke (Bandgap)
E_i	intrinsisches Ferminiveau

Symb.	Beschreibung
E_{ref}	Potential der Referenzelektrode
E_V	Valenzbandkante
ϵ_0	elektrische Feldkonstante ($\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ As} \cdot \text{V}^{-1} \text{m}^{-1}$)
ϵ_{iso}	Dielektrizitätszahl des Isolators
ϵ_r	Dielektrizitätszahl
F	Faradaykonstante ($F = 96485,3383 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}$)
f	Frequenz (allgemein)
f_i	Aktivitätskoeffizient
f_{\pm}	mittlerer Aktivitätskoeffizient
G	freie Enthalpie (Gibbs-Energie)
i	Index für Primärionen
I	Gesamtionsenstärke
I_{AC}	durch den Sensor fließender Wechselstrom
I_{DS}	Drain-Source-Strom
I_p	Primärstrom
I_{PG}	Strom infolge der Generation von Elektron-/Loch-Paaren
I_{Photo}	Photostrom
I_s	Streuintensität
j	Index für Störionen
k	kinematischer Faktor
K_{ij}	Selektivitätskoeffizient
l	Kanallänge
λ	Wellenlänge (allgemein)
Θ	Streuungswinkel
m_1	Partikel der Masse m_1
m_2	Partikel der Masse m_2
μ	mittlere Elektronenbeweglichkeit
$\bar{\mu}_i$	elektrochemisches Potential
μ_i	chemisches Potential
n	Molzahl
p	Druck (allgemein)
P	Parameter des CPE
pH	negativer dekadischer Logarithmus der H^+ -Ionenkonzentration
φ	Phasenwinkel
q	Elementarladung ($q = e = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
$q\phi_m$	Austrittsarbeit des Metalls
$q\chi$	Elektronenaffinität
$q\psi_B$	Potentialdifferenz zwischen E_F und E_i
Q_{iso}	Ladungen im Isolator

Symb.	Beschreibung
Q_{sc}	Ladungen in der Raumladungszone
Q_{ss}	Ladungen an Ober- bzw. Grenzflächen
R	Ohmscher Widerstand
R	allgemeine Gaskonstante ($R = 8,31441 \text{ Ws} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
R_{EL}	Widerstand des Elektrolyten
R_{chal}	Widerstand der Chalkogenidglasschicht
R_{int}	Widerstand der Phasengrenze
R_{LT}	Ladungstransferwiderstand
$R_{me-chal}$	Widerstand des Metall/ Chalkogenidglas-Kontaktes
R_T	Transferwiderstand
R_{Σ}	Summe der Widerstände
S	Sensitivität
ρ_A	Flächendichte einer Atomsorte an der Oberfläche
σ_s	Streuungsquerschnitt
T	Temperatur (allgemein)
T	Parameter des CPE
T_g	Glasformtemperatur
U	Spannung (allgemein)
U_{AC}	am Sensor abfallende Wechselspannung
U_{Bias}	aufgeprägte Gleichspannung
U_{DC}	am Sensor angelegte Gleichspannung
U_{DS}	Drain-Source-Spannung
U_{FB}	Flachbandspannung
U_G	Gate-Spannung
U_{HI}	Spannungsabfall am Halbleiter
U_{iso}	Spannungsabfall am Isolator
U_{mess}	Gemessene Spannung
U_{Mess_freq}	aufgeprägte Wechselspannung
U_{Th}	Schwellenspannung
φ	Phasenverschiebung
Φ	Elektrostatistisches Potential/Galvanispannung
Φ_e	Galvanipotentiale (Elektrodenphase)
Φ_f	Galvanipotentiale (Flüssigphase)
w	Kanalweite
x_a	Abstand der äußeren Helmholtzschicht
x_i	Abstand der inneren Helmholtzschicht
Z_1	Massenzahl des Messatoms
Z_2	Massenzahl des Schichtatoms
Z_{chal}	Impedanz der Chalkogenidglasschicht

Symb.	Beschreibung
Z_{CPE}	Impedanz des CPE
Z_{ges}	Gesamtimpedanz
Z_{int}	Impedanz der Phasengrenze
$Z_{me-chal}$	Impedanz des Metall/ Chalkogenidglas-Kontaktes
Z_{mess}	Impedanz des Messsystems
\underline{Z}	Impedanz
$ \underline{Z} $	Betrag der Impedanz
Z_W	Warburgimpedanz
χ_{el}	Dipolpotential des Elektrolyten
Ψ_{chem}	chemischer Parameter
ω	Kreisfrequenz
z_+	Wertigkeit des Kations
z_-	Wertigkeit des Anions
z_i	Wertigkeit des Primärions
z_j	Wertigkeit des Störions
ΔU	Änderung der Zellspannung
$\Delta\Omega$	Raumwinkel
$\Delta\psi$	Voltaspannung
$\Delta\Phi$	Galvanispannung
$\Delta\Phi_{Gl}$	Gleichgewichtsgalvanispannung
$\Delta\Phi_{Gl}^0$	Standard-Gleichgewichtsgalvanispannung
$\Delta\chi$	Oberflächenpotentialdifferenz

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Sensoren und die damit verbundene Messtechnik sind aus unserem heutigen Leben nicht mehr wegzudenken. Große Bereiche der Sensorik verzeichnen hohe Wachstumsraten. Ein stark wachsender Markt sind die Analytik und Untersuchung von Umweltparametern in Gasen und Flüssigkeiten [1–4]. Wurden zu Beginn des 19. Jahrhunderts noch spezielle Singvögel als "Gassensoren" für eine toxische Atmosphäre in Bergwerken oder auch Fische für die Kontrolle von Flüssigkeiten eingesetzt, so existieren heute große Marktsegmente für den Vertrieb und die Entwicklung von Gas- und Flüssigkeitssensoren. Die Lambda-Sonde im Kraftfahrzeug oder die Messung des pH-Werts in Flüssigkeiten stellen typische Beispiele in der praktischen Anwendung dar [4–7]. War früher die Erfassung von einem Parameter zur Begutachtung ausreichend, so geht der Trend immer mehr in Richtung von integrierten Sensorarraysystemen [8–15]. Speziell für den Nachweis von unterschiedlichen Parametern in Flüssigkeiten spielen einfach handhabbare Sensorsysteme beispielsweise für die Bereiche der Industrie, Landwirtschaft und Umweltkontrolle, etc. eine große Rolle. Die instrumentelle Analytik stellt hier unterschiedliche Methoden bereit, die niedrige Nachweisgrenzen und eine hohe Messgenauigkeit besitzen. So sind beispielsweise die Massenspektroskopie (MS), Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und die Hochdruck-Flüssigchromatographie (HPLC) unverzichtbare Messsysteme für die Analytik bzw. Prozesskontrolle in der Lebensmitteltechnik, der Umweltanalytik und auch der Medizintechnik [16–19]. Allerdings sind diese Geräte hochkomplex und bedürfen eines eigenen Operators. Direkte "Vor-Ort"-Messungen sind mit diesen Systemen nicht durchführbar. Ein Bereich, der sich mit der Forschung und Entwicklung von miniaturisierten Sensorsystemen beschäftigt, die für eine solche "Vor-Ort"-Analytik genutzt werden können, ist die Bio- und Chemosensorik, die im Folgenden vorgestellt wird.

1.1 Einführung in die Chemo- und Biosensorik

Nach der "International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)" ist ein (bio-)chemischer Sensor wie folgt definiert: "Ein chemischer Sensor ist ein Gerät, welches eine chemische Information, das reicht von einer Konzentration einer speziellen Probenzusammensetzung bis hin zur Analyse der Gesamtzusammensetzung, in ein analytisch nutzbares Signal umwandelt. Chemische Sensoren beinhalten üblicherweise zwei grundlegende Komponenten, die in Reihe verbunden sind: Ein chemisches (molekulares) Erkennungssystem (Rezeptor) und einen physikochemischen Transducer. Biosensoren sind chemische Sensoren, bei denen das Erkennungssystem einen biochemischen Mechanismus auswertet [20, 21]".

Die Klassifizierung der chemischen Sensoren erfolgt häufig nach ihrem Transducer-Prinzip. Bei den biochemischen Sensoren beruht die Klassifizierung meist auf der jeweiligen Anwendung des Biosensorsystems. Abbildung 1.1 zeigt den schematischen Aufbau eines (bio-)chemischen Sensors mit unterschiedlichen Transducer-Prinzipien. Zum besseren Verständnis wurden die in der Definition beschriebenen zwei Komponenten um den Analyten sowie um die Verstärkung und Erfassung bzw. Verarbeitung des Messsignals erweitert.

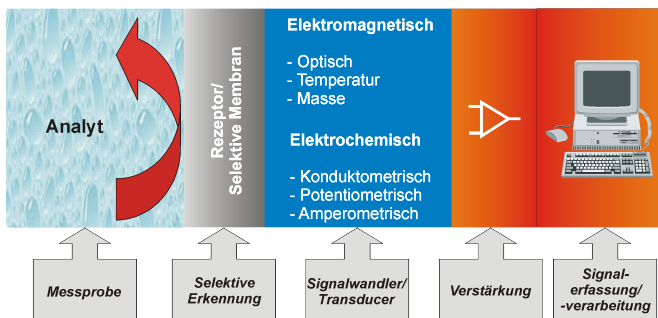


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips von Bio- und Chemosensoren mit unterschiedlichen Transducerprinzipien.

Zur Erkennung bestimmter Substanzen in der Messprobe ist eine selektive Erkennung notwendig. Bei chemischen Sensoren handelt es sich um anorganische oder organische Sensormembranen zur Generierung eines messbaren Signals [1, 20, 21]. Im Bereich der Biosensoren kommen Sensormembranen auf der Basis von Polymeren, Enzymen, Rezeptoren, Bakterien oder anderen biologischen Komponenten zum Einsatz [1, 20–23]. Das so generierte Signal kann nun mit unterschiedlichen Transducer-Prinzipien ausgelesen werden. So können beispielsweise optische (Absorption, Reflexion, etc.),

temperaturbasierte- (Reaktionswärme, Wärmeabsorption, etc.), massensensitive- (Piezoelektisch, Oberflächenwellen, etc.) sowie elektrochemische Verfahren (Konduktometrie, Potentiometrie, Amperometrie) verwendet werden. Nach dem Transducer kann das Signal des Sensors verstärkt und schließlich der weiteren Signalerfassung und -aufbereitung zugeführt werden [1, 4].

An (bio-)chemische Sensorsysteme werden hohe Anforderungen gestellt und sie sollten folgende Merkmale aufweisen: Chemische Informationen sollen in elektrische Signale umgewandelt werden, die Reaktion sollte schnell und reversibel erfolgen, hohe Einsatzdauern sollten möglich sein, das Sensorsystem sollte klein, miniaturisierbar und preisgünstig sein. Die Reaktion sollte selektiv erfolgen und eine hohe Sensitivität besitzen [1, 2, 4].

Ausgehend von konventionellen ionenselektiven Elektroden (sog. Bulk-Elektroden) auf der Basis von Chalkogenidgläsern werden im Rahmen dieser Arbeit zur selektiven Erkennung von Schwermetallen in Flüssigkeiten diese Chalkogenidglasmaterialien in den Dünnschichtzustand überführt und charakterisiert. Als Transducer-Prinzip zum "Auslesen" der Sensorparameter wird die ionenselektive Potentiometrie und das Feldeffektprinzip eingesetzt.

1.2 Ionenselektive Potentiometrie für sensorische Applikationen

Die ionenselektive Potentiometrie, oder auch Direktpotentiometrie genannt, ist ein weit verbreitetes analytisches Verfahren zur Bestimmung von Ionenkonzentrationen oder zum Durchführen von Titrationsen [24, 25]. Durch den einfachen Versuchsaufbau ist die ionenselektive Potentiometrie sowohl für Laboranwendungen im Bereich der biologischen bzw. chemischen Prozesskontrolle, Umweltanalytik, Medizintechnik, etc. als auch für "Vor-Ort"-Anwendungen von hohem Interesse. Ältestes Beispiel zum Nachweis von Ionen in Flüssigkeiten ist die Messung des pH-Wertes [26]. Für die Durchführung der Messung benötigt man eine ionenselektive Elektrode (ISE), eine Referenzelektrode sowie ein hochohmiges Spannungsmessgerät. Für praktische Anwendungen ist die ISE mit der Referenzelektrode häufig zu einer sog. Einstabmesskette kombiniert. Gerade für neuartige Bio- und Chemosensoren stellt die ionenselektive Potentiometrie einen interessanten Lösungsansatz dar. Durch den einfachen Versuchsaufbau und einer miniaturisierten Sensormembran gewinnt dieses Verfahren für die Messung von Ionenkonzentrationen oder für integrierte Sensorarrays immer mehr an Bedeutung. Das Prinzip der ionenselektiven Potentiometrie ist ausführlich in Kapitel 2.1 beschrieben.

1.3 Nachweis von Schwermetallen mit potentiometrischen Sensoren

Die Überwachung von Gewässern bzw. Abwässern wird u.a. seit längerer Zeit mit potentiometrischen Sensoren verfolgt. Für die Schwermetallanalytik gibt es unterschiedliche Elektrodentypen, z.B. auf der Basis von Einkristallelektroden. Hier existieren ISE's für den Nachweis von Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} und Pb^{2+} auf der Basis von CdS, CuS bzw. CuSe oder auch PbS [27]. Weitere Systeme existieren auf der Basis von Mischpresslingen zum Nachweis von Schwermetallen für die oben angeführten Ionen auf der Basis von $Ag_2S + XS$ ($X=Cd, Cu, Pb$) [27]. Diese Elektrodentypen sind detailliert in Kapitel 2.1 beschrieben. Allerdings zeigen diese Systeme eine geringe Stabilität in wässriger Lösung. In den 80'er Jahren stellten Vlasov et al. erstmals "glasartige" Elektroden zum Nachweis von Schwermetallen in Flüssigkeiten vor. Diese Materialien sind vom Typ der Chalkogenidgläser, deren Stabilität sich in Flüssigkeiten deutlich erhöht zeigte (siehe auch Kapitel 2.4). Ein jüngster Trend geht in die Richtung von Sensorarraysystemen für den Nachweis von Schwermetallen in Flüssigkeiten, bei denen unterschiedliche ISE's in Kombination mit "intelligenter" Signalverarbeitung zu einer sog. elektronischen Zunge kombiniert werden können und so auch eine Analyse von komplexen Flüssigkeiten durchgeführt werden kann [11, 28, 29].

1.4 Zielsetzung der Arbeit

Die Vorteile der ionenselektiven Elektroden auf der Basis von Chalkogenidgläsern in Bezug auf deren hohe Stabilität in Flüssigkeiten macht diese für unterschiedliche sensorische Applikationen interessant. Allerdings sind für neuartige miniaturisierte Sensorsysteme, wie z.B. "Lab on a Chip", μ TAS (Micro Total Analysis System) oder auch elektronische Zungen, miniaturisierte Sensormembranen erforderlich [14, 15].

Zur Herstellung von dünnen Schichten auf der Basis von Chalkogenidglasmaterialien gibt es bereits Arbeiten, z.B. auf der Basis eines Sputter- oder Aufdampfprozesses (siehe auch Kapitel 2.4.2). Allerdings wird hier ein hoher apparativer und technischer Aufwand betrieben, um eine stöchiometrische Abscheidung der einzelnen Komponenten zu gewährleisten. Aus diesem Grunde wird versucht, das Ausgangsmaterial so einfach wie möglich zu gestalten.

Um dieses Problem zu umgehen, wird im Rahmen dieser Arbeit die gepulste Laserabscheidung (PLD: Pulsed Laser Deposition) als neuartiges Verfahren zur Miniaturisierung der komplexen Chalkogenidglasmaterialien als Sensormembranen für ionenselektive Elektroden verwendet und auf ihre Tauglichkeit hin überprüft. Durch die Herstellung der Chalkogenidglasschichten lassen sich damit neuartige miniaturisierte Dünnschichtelektroden her-

stellen, die die Realisierung zukünftiger "Hand-held"-Systeme für die "Vor-Ort"-Analytik im Rahmen von Sensorarraysystemen möglich machen. Mit der direkten Miniaturisierung des Membranmaterials der Chalkogenidglas-Elektroden ist auch eine deutliche Kostenreduktion verknüpft. So können nach der Herstellung der Chalkogenidglas-Bulk-Materialien (siehe auch Kapitel 2.4), je nach Materialkomposition, lediglich eine geringe Anzahl von konventionellen, makroskopischen ionenselektiven Elektroden gefertigt werden. Mit der in dieser Arbeit vorgestellten PLD-Technologie lassen sich im Gegensatz dazu von einem Target hunderte von Dünnschichtsensoren kompatibel zur Siliziumtechnologie prozessieren. Durch die Kompatibilität zur Siliziumplanartechnologie ist dieses Dünnschichtverfahren auch für integrierte Systeme (wie z.B. eine miniaturisierte elektronischen Zunge) von hohem Interesse. Daher untergliedert sich die Zielsetzung für diese Arbeit in drei Teilbereiche:

- Im ersten Schritt der Arbeit wird die Funktionstauglichkeit der PLD zur Herstellung von Sensormembranen auf der Basis von schwermetallsensitiven Chalkogenidgläsern für miniaturisierte ISEs überprüft. So werden hier unterschiedliche Chalkogenidglasmaterialien auf modifizierte Siliziumsubstrate abgeschieden, um diese als Dünnschichtsensoren zu charakterisieren. Dünnschichtsensoren für den Nachweis von zweiwertigen Ionen wie Cd^{2+} (Material: $CdSAgIAs_2S_3$), Cu^{2+} (Material: $CuAgAsSe$) und Pb^{2+} (Material: $PbSAgIAs_2S_3$) sowie für den Nachweis von einwertigen Ionen wie Ag^+ (Material: $AgIAs_2S_3$) und Tl^+ (Material: $TlIAs_2S_3$) sollen hergestellt werden. Zur Überprüfung des Stöchiometrieübertrags der einzelnen Chalkogenidglasschichten wird die Rutherford-Rückstreuungs-Spektroskopie (RBS) verwendet. Weiterhin werden die Schichten mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und optischer Mikroskopie untersucht. Die Schichtdicke wird mittels Oberflächenprofilometrie überprüft. Die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten Dünnschichtsensoren erfolgt mittels ionenselektiver Potentiometrie zur Ermittlung der Sensoreigenschaften. Weitere Untersuchungen zum besseren Verständnis der Funktionsweise der hergestellten Dünnschichtsensoren erfolgen mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS); hierfür wurde das Cadmium-selektive Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ verwendet. Für dieses System wurde mit Hilfe der ermittelten Daten aus den durchgeführten Messungen ein elektrisches Ersatzschaltbild zum Verständnis des Potentialbildungsmechanismus entwickelt.
- Da im Rahmen dieser Arbeit Sensoren auf der Basis der Siliziumtechnologie hergestellt wurden, liegt der Schritt nahe, zusätzlich Schwermetallsensoren auf der Basis von Chalkogenidgläsern für Feldeffekt-basierte Strukturen einzusetzen. Daher werden im zweiten Schritt der

Arbeit Elektrolyt-Isolator-Halbleiter- (EIS: Electrolyte-Insulator-Semiconductor) Strukturen hergestellt. Als Beispielsystem für die Dünnschichtsensoren wird hier das Cadmium-selektive Chalkogenidglasmaterial $CdSAgIAs_2S_3$ mittels PLD auf die hergestellten EIS-Strukturen abgeschieden. Die hergestellten Strukturen werden physikalisch mittels RBS, REM und optischer Mikroskopie charakterisiert. Die elektrochemische Charakterisierung zur Überprüfung der Sensoreigenschaften wird mittels Kapazitäts/Spannungs (C/U)- Kurven sowie Messungen im sog. "constant capacitance"-Modus durchgeführt. Die hergestellten EIS-Strukturen werden weiterhin mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht und ein elektrisches Ersatzschaltbild modelliert.

- Im dritten Teilbereich dieser Arbeit werden unterschiedliche Chalkogenidglasschichten auf einem Siliziumsubstrat zu einem Sensorarray integriert. Hier wird eine sog. miniaturisierte elektronische Zunge (μE -tongue) aufgebaut und die integrierten Sensormembranen charakterisiert. Die Herstellung des Sensorarrays wird in Siliziumtechnik konzipiert. Das Layout und die verwendeten Verfahren werden für den Einsatz in Elektrolytlösung abgestimmt. In der ersten Aufbaustufe wird ein Sensorarray zum Nachweis von Cd^{2+} , Cu^{2+} und Pb^{2+} mittels Siliziumtechnologie und PLD-Prozess hergestellt. Die verwendeten Sensormembranen werden mittels REM und optischer Mikroskopie makroskopisch untersucht. Zur elektrochemischen Charakterisierung wird die ionenselektive Potentiometrie verwendet. Das entwickelte System soll die Möglichkeit demonstrieren, miniaturisierte elektronische Zungen in einem modularen Aufbau mittels Siliziumtechnik und PLD-Prozess zu fertigen und bezüglich seiner Sensoreigenschaften zu charakterisieren.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Kapitel 2 gibt eine Einführung in die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit. So werden hier die ionenselektive Potentiometrie, die feldeffektbasierte Flüssigkeitssensorik und die elektrochemische Impedanzspektroskopie als unterschiedliche Messmethoden vorgestellt. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Beschreibung, der in dieser Arbeit verwendeten Chalkogenidgläser als ionenselektive Sensormembranen. Zum Abschluss dieses Kapitels wird eine Einführung in mögliche Signalverarbeitungskonzepte für die Weiterverarbeitung der gemessenen Sensordaten gegeben.

2.1 Ionenselektive Potentiometrie

Die ionenselektive Potentiometrie stellt ein wichtiges Messverfahren zur Bestimmung von Aktivitäten bestimmter Ionensorten in Flüssigkeiten dar. Der Versuchsaufbau bildet eine sog. potentiometrische Messkette bestehend aus zwei elektrochemischen Halbzellen: Der ionenselektiven Elektrode (ISE), einer Referenzelektrode, dem Analyten und einem hochohmigen Spannungsmessgerät. Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen potentiometrischen Messkette. Das Messprinzip beruht auf einer Potentialänderung an der Phasengrenze zwischen Ionenleiter und Elektronenleiter infolge einer Aktivitätsänderung einer Ionensorte im Analyten. Diese Potentialänderung kann dann stromlos mit einem hochohmigen Spannungsmessgerät erfasst werden. Eine wichtige Voraussetzung ist daher, dass alle anderen Potentiale in der Messkette (Referenzelektrode, Diffusionspotentiale, etc.) konstant sind und sich nur das Potential an der ISE ändert. Daher ist die Verwendung einer geeigneten Referenzelektrode von hoher Wichtigkeit. Die unterschiedlichen Arten von ISE's, wie beispielsweise die Festkörpermembranelektroden, Flüssigmembranelektroden, etc. sowie die möglichen Referenzsysteme, wie beispielsweise Wasserstoff-Normalelektrode, Silber/Silber-Chlorid, etc., werden im Verlauf dieses Kapitels näher erläutert.

Als Messgröße kann die Aktivität einer Ionensorte im Elektrolyten bestimmt

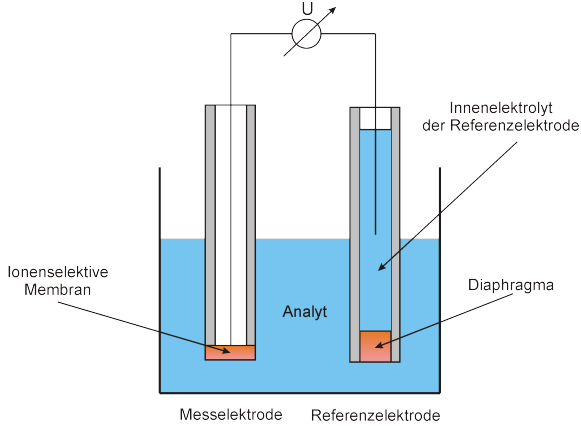


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer potentiometrischen Messkette mit ionenselektiver Elektrode (links) und Referenzelektrode (rechts).

werden. Der Begriff der Aktivität einer Ionensorte i beschreibt das nicht-ideale Verhalten der Konzentration bei hohen Konzentrationen einer Ionensorte i im Elektrolyten [16]. Die Aktivität berücksichtigt die gegenseitige Beeinflussung der Ionen im Analyten infolge der Coulombschen Wechselwirkung bei hohen Elektrolytkonzentrationen ($> 10^{-2} M$). Theoretisch wurde dieser Zusammenhang 1923 durch die Debye-Hückel-Theorie beschrieben [30]. Diese Theorie berücksichtigt die elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen im Elektrolyten und liefert Gleichungen, um den Aktivitätskoeffizienten f_i zu berechnen. Der Zusammenhang zwischen der Aktivität a_i einer Ionensorte i und der für die Ionenanalytik wichtigen Parameter, der Konzentration c_i , wird funktional über diesen Aktivitätskoeffizienten f_i hergestellt:

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (2.1)$$

In der Praxis hat der Aktivitätskoeffizient f_i nur theoretische Bedeutung, da er experimentell nicht bestimmt werden kann. Daher wird in der Praxis der sog. mittlere Aktivitätskoeffizient f_{\pm} , der auch die jeweilige Ladung des Gegenions mit einbezieht, verwendet. Zur Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten kann nach [31] folgende Näherung verwendet werden:

$$f_{\pm} = \frac{-A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot I^{\frac{1}{2}}}{1 + B \cdot I^{\frac{1}{2}}} + C \cdot I \quad (2.2)$$

Hier sind A, B und C empirische Konstanten, die z.B. aus [31] entnommen werden können. Die Variablen z_+ und z_- sind die jeweiligen Wertigkeiten

des Kations und des Anions und I kennzeichnet die Gesamtionenstärke der Lösung, die sich mit der jeweiligen Wertigkeit z_i und der Konzentration c_i durch folgende Gleichung beschreiben lässt:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (2.3)$$

Im weiteren Verlauf der theoretischen Begriffsdefinitionen wird der Begriff Aktivität verwendet. Für die Durchführung der elektrochemischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wird der Begriff Konzentration verwendet. Die maximale Konzentration der hergestellten Lösungen liegt bei $< 10^{-2} M$. Der Fehler zwischen Aktivität und Konzentration ist hier verschwindend gering so das $a_i = c_i$ gelten kann [32].

Es stellt sich nun die Frage, wie in der potentiometrischen Messkette die messbare Potentialdifferenz zustande kommt. Um die Konzentration eines Ions in der Lösung zu bestimmen, darf sich nur das Potential an der Sensor-membran ändern. Alle anderen Potentiale müssen, wie Eingangs beschrieben, konstant gehalten werden. Im Bulk des Elektrolyten ($< 100 \text{ nm}$ von der Phasengrenze) lässt sich das Potential Φ mit Hilfe der Laplace-Gleichung bestimmen [33, 34]:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = 0 \quad (2.4)$$

Abbildung 2.2 zeigt schematisch den Potentialverlauf in der oben gezeigten potentiometrischen Messkette. Im Elektrolyten und in der Referenzlösung findet keine Potentialänderung statt. Der messbare Spannungsunterschied ΔU setzt sich somit aus den Änderungen in Elektrodennähe (ISE und Referenzelektrode), den Kontaktpotentialen (ISE und Referenzelektrode) sowie der Potentialänderung am "Flüssig/Flüssig"-Kontakt der Referenzelektrode zusammen [16, 34, 35]. Abbildung 2.2 zeigt den Verlauf schematisch für eine Konzentration. Die Phänomene im Bereich zwischen Elektrolyt und Elektrode werden im weiteren Verlauf des Kapitels näher beschrieben.

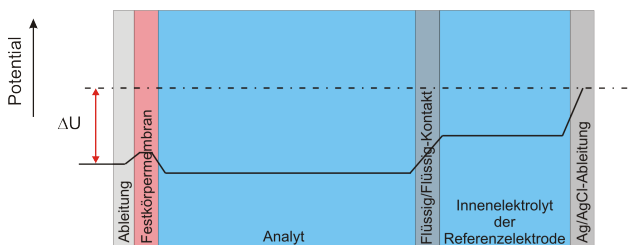


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs in der potentiometrischen Messkette (nach [6]).

2.1.1 Phasengrenze "Fest/Flüssig"

Zur Beschreibung der Phasengrenze "Fest/Flüssig" existieren unterschiedliche Modelle. Das älteste Modell geht auf das Jahr 1881 zurück und wurde von H. v. Helmholtz entwickelt [36]. Helmholtz ging von einer starren Grenzschicht aus, die sich wie ein Kondensator verhält. Allerdings werden hier Wechselwirkungen entfernt von der Elektrodenoberfläche nicht berücksichtigt. Somit sind Modifikationen des Modells notwendig. An der Elektrodenoberfläche kann es zu einer Dipolorientierung der Solvensmoleküle kommen. Infolge dessen können die orientierten Dipole als eine geladene Kondensatorplatte im Abstand x_i von der Elektrodenoberfläche betrachtet werden. Die Summe der Dipole, die eine gerichtete Ladung der Solvensmoleküle bilden, bezeichnet man als innere Helmholtzschicht. Diese orientierten Dipole wirken als Kondensator und sie bilden die sog. Doppelschichtkapazität. Weiterhin können aber auch hinter dieser ersten Solvensschicht Ionen an- oder abgereichert werden. Der Bereich dieser Ionen wird als äußere Helmholtzschicht bezeichnet, die sich im Abstand x_a von der Elektrodenoberfläche befindet. Dieser Schicht schließt sich die diffuse Schicht an, die erstmalig 1910 von Gouy und Chapman beschrieben wurde. Abbildung 2.3 (oben) zeigt die schematische Darstellung der Phasengrenzfläche Elektrode/Flüssigkeit mit den drei Bereichen innere und äußere Helmholtzschicht sowie der diffusen Schicht. Die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt lässt sich durch ein elektrisches Ersatzschaltbild nachbilden. Die Doppelschichtkapazität C_{DS} , die aus den beiden Helmholtzschichten gebildet wird, ist mit dem Transferwiderstand R_T parallel geschaltet. Es besteht die Möglichkeit, dass eine Ionensorte aus der flüssigen Phase in die Elektrodenphase, und umgekehrt, ausgetauscht werden kann. Dieser Ladungsdurchtritt wird durch den parallel geschalteten Transferwiderstand R_T symbolisiert. Hier werden zwei Fälle unterschieden: Im ersten Fall besteht keine Möglichkeit eines Ladungsdurchtritts durch die elektrische Doppelschicht. Man spricht hier von einer ideal polarisierbaren Elektrode ($R_T \rightarrow \infty$). Der andere Extremfall ist, dass ein Ladungsdurchtritt stattfinden kann. Hier spricht man von einer unpolarisierbaren Elektrode ($R_T \rightarrow 0$). Abbildung 2.3 (rechts) zeigt die Darstellung des elektrischen Ersatzschaltbildes.

Nach dem Eintauchen in die Lösung bildet sich die beschriebene Dipolschicht der Solvensmoleküle mit der resultierenden Oberflächenspannung $\Delta\chi$ (abhängig vom Ladungszustand der Elektrode) aus. Durch An- und Abreicherung von Ionen in der Helmholtzschicht bildet sich die Voltaspannung $\Delta\psi$. Für den Gesamtspannungsabfall zwischen der Elektrode und der Flüssigkeit ergibt sich für die sog. Galvanispannung $\Delta\Phi$ folgender Zusammenhang [16, 32, 37]:

$$\Delta\Phi = \Delta\psi + \Delta\chi \quad (2.5)$$

Der Potentialverlauf an der Phasengrenze ist in Abbildung 2.3 (unten) schematisch dargestellt.

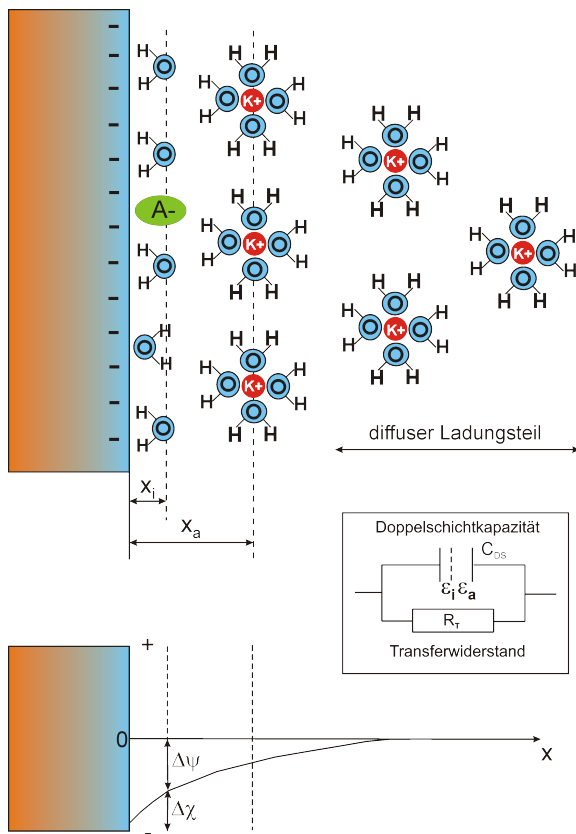


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Phasengrenze Elektrode/Flüssigkeit (oben) mit Potentialverteilung (unten) und elektrischem Ersatzschaltbild (rechts) (nach [32, 37]).

2.1.2 Nernst- und Nikolskygleichung

Zur Berechnung des Elektrodenpotentials aus thermodynamischen Gesichtspunkten wird zunächst das elektrochemische Potential $\bar{\mu}_i$ definiert. Dieses elektrochemische Potential beinhaltet sowohl die chemischen Wechselwirkungen als auch die elektrostatischen Wechselwirkungen. Die chemischen Wechselwirkungen werden durch das chemische Potential μ_i repräsentiert, elektrostatische Wechselwirkungen durch das elektrostatische Potential Φ [32, 34].

$$\bar{\mu}_i = \underbrace{\mu_i}_{\text{chemische Arbeit}} + \underbrace{z_i \cdot F \cdot \Phi}_{\text{elektrostatische Arbeit}} \quad (2.6)$$

Weiterhin ist das chemische Potential μ_i definiert als Änderung der freien Enthalpie G (Gibbs-Energie) pro Molzahl n .

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} \quad (2.7)$$

Die Beschreibung des elektrostatischen Potentials bzw. der Galvanispannung Φ wird ergänzt durch die Wertigkeit z_i des jeweiligen Ions i und die Faradaykonstante F . Das chemische Potential μ_i wird auf ein Mol bezogen, das elektrostatische Potential Φ nur auf die Einheitsladung. Daher muss hier der Faktor $z \cdot F$ berücksichtigt werden.

Zur Berechnung des elektrochemischen Potentials $\bar{\mu}_i$ muss in Betracht gezogen werden, dass eine Absolutberechnung der einzelnen chemischen Potentiale μ_i nicht möglich ist. Daher bezieht man sich auf einen Standardzustand μ_i^0 . Es ergibt sich nun für $\bar{\mu}_i$ folgender Zusammenhang:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i + z_i \cdot F \cdot \Phi \quad (2.8)$$

Hier bezeichnet R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur (in K) und a_i die Aktivität der Ionensorte i . Legt man nun folgende Reaktion zwischen der Elektrode ($Ion_{(e)}$) und der Flüssigkeit ($Ion_{(f)}^{z+}$) zugrunde:



so lässt sich im Gleichgewicht das elektrochemische Potential, wie folgt, beschreiben:

$$\mu_{i,e}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{i,e} + z_{i,e} \cdot F \cdot \Phi_e = \mu_{i,f}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{i,f} + z_{i,f} \cdot F \cdot \Phi_f \quad (2.10)$$

Hier bezeichnet der Index (e) den Zustand in der Elektrodenphase und der Index (f) den Zustand in der Flüssigkeit. Durch Umformung der Gleichung ergibt sich die Differenz der Galvanipotentiale ($\Phi_e - \Phi_f$) und somit die Potentialdifferenz über der Phasengrenze $\Delta\Phi_{Gl}$ zu:

$$\Delta\Phi_{Gl} = \Phi_e - \Phi_f = \frac{\mu_f^0 - \mu_e^0}{z_i \cdot F} + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \ln \frac{a_{i,f}}{a_{i,e}} \quad (2.11)$$

Unter Berücksichtigung, dass die chemischen Potentiale für die jeweilige Phase konstant sind und dass definitionsgemäß die Aktivität von Ionen im Festkörper (hier: $a_{i,e}$) gleich 1 gesetzt werden kann, ergibt sich mit der Zusammenfassung des ersten Terms zur Standard-Gleichgewichtsgalvanispannung $\Delta\Phi_{Gl}^0$ die schon 1889 von Walther Hermann Nernst formulierte Nernst-Gleichung [38].

$$\Delta\Phi_{Gl} = \Delta\Phi_{Gl}^0 + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \ln a_i \quad (2.12)$$

Somit folgt bei Raumtemperatur (298,15 K) eine theoretische Steilheit für einwertige Ionen von 59,16 mV/Dekade und für zweiwertige Ionen von 29,58 mV/Dekade.

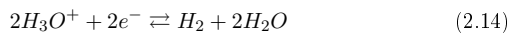
Bei einer realen Messung ist aber nicht nur das primär nachzuweisende Ion i in der Lösung vorhanden, sondern auch sog. "Störionen" j , die sich negativ auf das Messsignal auswirken können. Theoretisch lässt sich dieser Zusammenhang über die "erweiterte" Nernst-Gleichung, die sog. Nikolsky-Gleichung, herstellen [39–41].

$$U = U^0 + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \ln \left[a_i + \sum \left(K_{ij} \cdot a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right) \right] \quad (2.13)$$

Bei der Beschreibung durch die Nikolsky-Gleichung ist die zu messende Spannung U abhängig von der Aktivität des primär nachzuweisenden Ions a_i und der vorhandenen Aktivität der Störionen in der Lösung a_j . U^0 ist hier das Standardpotential sowie z_i und z_j die Wertigkeiten der Primärionen i und der Störionen j . Der Zusammenhang, der aus den Störionen resultierenden Querempfindlichkeiten, wird über den Selektivitätskoeffizienten K_{ij} hergestellt. Ein kleiner Zahlenwert des Selektivitätskoeffizienten K_{ij} bedeutet eine geringe Beeinflussung der Messung des primären Ions in Gegenwart des jeweiligen Störions [16, 32, 37, 39, 42].

2.1.3 Referenzelektroden

Zur Messung in einer potentiometrischen Messkette ist das Referenz- bzw. Bezugspotential in Bezug auf die Potentialstabilität gegenüber der ISE von entscheidender Bedeutung. Das bekannteste und präziseste Referenzsystem ist die Normal-Wasserstoffelektrode (SHE: Standard Hydrogen Electrode) [32]. Hier dient ein Reaktionsgleichgewicht zur Potentialbildung. Daher wird dieses Referenzsystem auch als Elektrode 1. Art bezeichnet. Der Aufbau der Normal-Wasserstoffelektrode lässt sich folgendermaßen darstellen: Ein platinisiertes Platinblech taucht in einen Elektrolyten mit der Aktivität 1. Dieses Platinblech wird nun mit Wasserstoff (Druck: 1013,25 mbar) umspült. Das Potential stellt sich nach folgender Gleichung ein:



Definitionsgemäß ist das Potential der Normal-Wasserstoffelektrode unter den oben genannten Randbedingungen gleich null. Daher werden üblicherweise alle Halbzellenpotentiale auf die Normal-Wasserstoffelektrode bezogen. Trotz der Vorteile dieses Elektrodentyps ist dieses System für Routinemessungen bzw. Untersuchungen in der Handhabung kompliziert. Weiterhin stellt hier auch der Wasserstoff ein Gefahrenpotential dar.

Als weit verbreitetes Referenzsystem wird heutzutage deshalb die Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl) eingesetzt. Zur Potentialbildung dienen hier zwei Gleichgewichtsprozesse. Daher wird dieser Elektrodentyp auch als Elektrode 2. Art bezeichnet. Prinzipiell ist die Referenzelektrode auch als ionenselektive Elektrode zu betrachten. Allerdings ist durch die konstante Konzentration des Innenelektrolyten das Potential der Elektrode unabhängig von der Konzentration der Messlösung. Ein chlorierter Silberdraht taucht in eine gesättigte Salzlösung ein (z.B. 3 M KCl). Das Potential stellt sich nach folgender Gleichung ein:



Gegenüber der SHE wird hier ein Potential von $\sim 200 \text{ mV}$ generiert. Der elektrische Kontakt zur Messlösung wird durch einen Stromschlüssel hergestellt. Die Vorteile dieses Referenzelektrodentyps sind die einfache Handhabbarkeit, die hohe Reproduzierbarkeit sowie der große Temperaturbereich (bis zu 150°C).

Weiterhin existieren alternative Referenzsysteme auf der Basis von Kalomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) und Thalamid (Tl/TlCl). Die Kalomel-Referenzelektrode wurde bereits 1893 eingeführt und war die damalige "state of the art"-Referenzelektrode. Allerdings ist hier die Stabilität bei höheren Temperaturen ungünstig. Das Thalamid-Referenzsystem zeigt hingegen eine sehr gute Temperaturstabilität. Auf Grund ihrer Giftigkeit wird der Einsatz dieser Arten von Referenzelektroden jedoch auf Sonderanwendungen reduziert [16, 32].

Moderne Elektrodensysteme lassen sich zu sog. Einstabmessketten zusammenfassen. In dieser Elektrodenform sind die ISE sowie die Referenzelektrode bereits zusammen integriert. Für moderne miniaturisierte Elektroden- bzw. Elektroden-Arraysysteme ist auch eine miniaturisierte Referenzelektrode wünschenswert, die den konventionellen Referenzsystemen in ihren Eigenschaften entsprechen. Hierzu gibt es auf der Forschungsebene mannigfaltige Systeme. So konnten beispielsweise Referenzelektroden mit dem "coated-wire"-Ansatz verkleinert werden [43–45]. Allerdings will man heutzutage einen höheren Grad an Miniaturisierung erreichen, da die elektrochemischen Sensorsysteme weiter verkleinert bzw. zu Arraysystemen integriert werden. Beispielsweise zeigen folgende Publikationen Ansätze der aktuellen Forschung, Referenzelektroden auf der Plattform konventioneller Referenzsysteme mit Hilfe der Dickschicht- und Dünnschichttechnik zu miniaturisieren [46–50].

2.1.4 Ionenselektive Elektroden

Zur Komplettierung der Messkette wird nun der eigentliche Sensor, die ionenselektive Elektrode, in die Messkette eingebracht. Schon 1909 wurde von Haber et al. eine ISE für den Nachweis des pH-Wertes in Flüssigkeiten vorgeschlagen [26]. Unterschieden werden die ISE's anhand der Beschaffenheit der Sensormembran. Die Aufteilung erfolgt prinzipiell in zwei Hauptgruppen und zwar die Festkörpermembranelektroden und die Flüssigmembranelektroden; beide werden im Folgenden näher beschrieben.

Festkörpermembranelektroden:

Als älteste ISE im Bereich der Forschung und Anwendung ist hier die eingangs erwähnte *Glasmembranelektrode* zu nennen. Zur Messung des pH-Wertes dienen spezielle Gläser aus einer Mischung von SiO_2 , Na_2O sowie Al_2O_3 . Durch diese Zusammensetzung bildet sich ein 3-dimensionales Silikat-Netzwerk mit negativ geladenen Sauerstoffatomen aus, die eine Detektion der H^+ -Konzentration in Flüssigkeiten möglich machen. Weiterhin kann durch die Modifikation der Zusammensetzung der Glaselektrode auch der Nachweis von Na^+ -Ionen erfolgen. Im Prinzip kann man auch eine Glaselektrode für den Nachweis von K^+ -Ionen herstellen. Allerdings zeigen diese Typen sehr hohe Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Ionen (z.B. Na^+ , Li^+ , Ag^+ , Tl^+ , etc.) im Elektrolyten [16, 47, 51]. Eine weitere Gruppe der Festkörpermembranelektroden bilden die *Einkristallmembranelektroden*. Als bekanntester Vertreter ist hier die LaF_3 -Einkristallelektrode für den Nachweis von F^- -Ionen zu nennen. Hier wird die Leitfähigkeit des Kristalls durch bewegliche Fluoridionen beeinflusst. Weitere Sensormembranen basieren auf einem Ag_2S -Einkristall für den Nachweis von Ag^+ bzw. S^{2-} sowie einem AgBr -Einkristall für den Nachweis von Ag^+ bzw. Br^- oder einem AgCl -Einkristall für den Nachweis von Ag^+ bzw. Cl^- . Zur Verbesserung der Sensoreigenschaften werden diese Einkristalle meist mit unterschiedlichen Substanzen dotiert. Für den Einsatz als Sensormembranen können aber auch polykristalline Materialien, sog. Pulver- oder Mischpresslinge, verwendet werden. So existieren zu den beschriebenen einkristallinen Sensormembranen weiterhin polykristalline Systeme auf der Basis von Ag_2S , AgBr , etc. sowie Mischpresslinge auf der Basis von AgI , AgSCN , CdS , etc. für den Nachweis von Schwermetallen wie z.B. Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , etc. oder auch Cyanid wie z.B. CN^- oder SCN^- . Der Vorteil dieser Membranen liegt in der relativ einfachen Realisierung der Herstellung unterschiedlicher Zusammensetzungen der Komponenten in der Sensormembran. Allerdings zeigen diese Mischpresslinge eine geringe Langzeitstabilität [24, 25, 32, 39, 52, 53]. Darüber hinaus sind solche Festkörpermembranelektroden schlecht miniaturisierbar.

Flüssigmembranelektroden:

Eine weitere Variante, ISE's aufzubauen, besteht in der Verwendung eines "Flüssig/Flüssig"-Interfaces. Eine Gruppe der Flüssigmembranelektroden sind die *Ionenaustauschermembranen*. Bei dieser Elektrodenart wird z.B. eine hydrophobe Polymermembran mit flüssigem Ionenaustauscher zum Aufbau einer ISE verwendet. Typische Systeme sind hier z.B. $(RO)_2POO^-$ für den Nachweis von Ca^{2+} oder auch Kristallviolett zum Nachweis von NO_3^- [4]. Zur besseren Stabilität der Sensormembranen können diese durch z.B. Polyvinylchlorid (PVC) verstärkt werden [1, 54]. Eine weitere Gruppe der Flüssigmembranelektroden bilden die *Ionencarriermembranen*. Die Funktion solcher sog. Neutralträger liegt in der Eigenschaft bestimmter Moleküle, Ionen, in geschlossenen Hohlräumen einzuschließen. Hierdurch wird die Gleichgewichtskonzentration des zu bestimmenden Ions erhöht, so dass ein Potential an der Phasengrenze Flüssigkeit/ Membran detektiert werden kann. Typische Vertreter hierfür sind das Antibiotikum Valinomycin für den Nachweis von K^+ oder Monesin für den Nachweis von Na^+ . Einige Entwicklungen auf dem Gebiet dieser Flüssigmembranen wurden an der ETH Zürich durchgeführt. So existieren weitere Flüssigmembranen für den Nachweis von Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} oder auch Schwermetallen wie etwa Pb^{2+} [47, 52, 55–58].

Als weitere Gruppe sind hier die *modifizierten Membranelektroden* zu nennen. So existieren z.B. *Enzymelektroden*, die aus einem immobilisierten Enzym auf einer ISE bestehen. Nach ihrer Klassifikation gehören diese Elektroden zu den Biosensoren. Das durch die katalytische Reaktion hervorgerufene Reaktionsprodukt wird hier mit der ISE nachgewiesen. Eine typische Anwendung dafür ist der Nachweis von Harnstoff mit dem Enzym Urease [1, 23]. Die Änderung des pH-Wertes infolge der Umsetzung des Enzyms wird mittels einer pH-Elektrode nachgewiesen. Andere Anwendungen sind z.B. der Nachweis von Penicillin oder auch Cyanid [57, 59–62].

Darüber hinaus existieren auch ISE-Systeme zur Gassensorik unter Zuhilfenahme von ISE's mit einer gaspermeablen Membran. *Gaselektroden* gibt es beispielsweise für den Nachweis von CO_2 [52, 57]. Hier ist das Gas mit einer semipermeablen Membran von einer Lösung getrennt. In die Lösung taucht eine pH-Elektrode ein. Durch die Umsetzung von CO_2 in der Lösung lässt sich somit die CO_2 -Konzentration mit dem pH-Wert korrelieren [52, 57].

Einen weiteren Fortschritt in der Entwicklung ionenselektiver Elektroden bieten feldeffektbasierte Transducerstrukturen (z.B. EIS, ISFET, etc.), welche im folgenden Kapitel näher erläutert werden.

2.2 Feldeffektbasierte Flüssigkeitssensorik

Nach der Entdeckung des ionensensitiven Feldeffekttransistors (ISFET) im Jahre 1970 durch P. Bergveld [63, 64] sowie 1988 nach der Entdeckung des lichtadressierbaren potentiometrischen Sensors (LAPS) durch D.H. Hafeman et. al [65] begannen unterschiedliche Entwicklungen auf dem Gebiet der feld-effektbasierten Flüssigkeitssensorik. Diese neuen miniaturisierten Sensorsysteme haben andere Anforderungen an Sensormembranen in Bezug auf ihre Baugröße und mögliche Strukturierbarkeit als herkömmliche ISE-Systeme. Weitere Vorteile bietet hier auch die Siliziumtechnik, da die Messelektronik direkt mit auf den Sensorchip integriert werden kann. Für die Abscheidung von anorganischen Sensormembranen existieren Arbeiten zur Herstellung mittels Aufdampf- oder Sputterprozessen [66]. Im Rahmen dieser Arbeit wird weiterhin die gepulste Laserabscheidung (PLD) als Verfahren zur Abscheidung von Sensormembranen für die Flüssigkeitssensorik vorgestellt. Im Bereich der organischen Sensormembranen existieren mittlerweile Polymermembranen, die photolithographisch auf z.B. einem ISFET strukturiert werden können [67–69]. Andere Arbeiten beschäftigen sich mit der Herstellung von Biosensoren mittels Enzymen, die auf der Halbleiteroberfläche immobilisiert werden müssen oder auch mit modifizierten Langmuir-Blodgett Filmen zur Sensorik [59–62, 70–72]. Im Rahmen dieser Arbeit werden als feld-effektbasierte Sensorsysteme der Gatebereich des ISFET, die sog. Elektrolyt/Isolator/Halbleiter (EIS)-Struktur, sowie LAPS- und ISFET-Strukturen verwendet, die im Folgenden näher beschrieben werden.

2.2.1 Elektrolyt/Isolator/Halbleiter (EIS)-Struktur

Eine der Grundlagen für die feldeffektbasierte Flüssigkeitssensorik bildet die aus der Halbleiterelektronik bekannte MIS-Struktur (MIS: Metall/Isolator/Halbleiter). Verwendet man als Isolator ein Oxid, so spricht man von einer MOS-Struktur (MOS: Metall/Oxid/Halbleiter) bzw. der MOS-Kapazität. Die MOS-Struktur besteht aus einem Halbleitermaterial (z.B. p-dotiertes Silizium), einem Isolator (z.B. SiO_2) und einem Metallkontakt (z.B. Al). Zur elektrischen Kontaktierung wird noch ein Metallkontakt auf der Rückseite des Halbleiters benötigt. Abbildung 2.4 (links) zeigt den schematischen Aufbau einer MOS-Struktur.

Entfernt man den metallischen Kontakt auf der Vorderseite (sog. Gate-Kontakt) und ersetzt diesen durch einen Elektrolyten und eine Referenzelektrode, kommt man zur EIS-Struktur, die in der Literatur auch häufig als EOS-Struktur (EOS: Elektrolyt/Oxid/Halbleiter) bezeichnet wird (siehe Abbildung 2.4 (rechts)). Mit dieser EIS-Struktur ist nun eine Ionenanalytik in Flüssigkeiten möglich. Zum besseren Verständnis der Vorgänge in der dargestellten Struktur wird im Folgenden die MOS-Struktur verwendet, um die halbleiterphysikalischen Grundlagen näher zu erläutern (nach [73–75]).

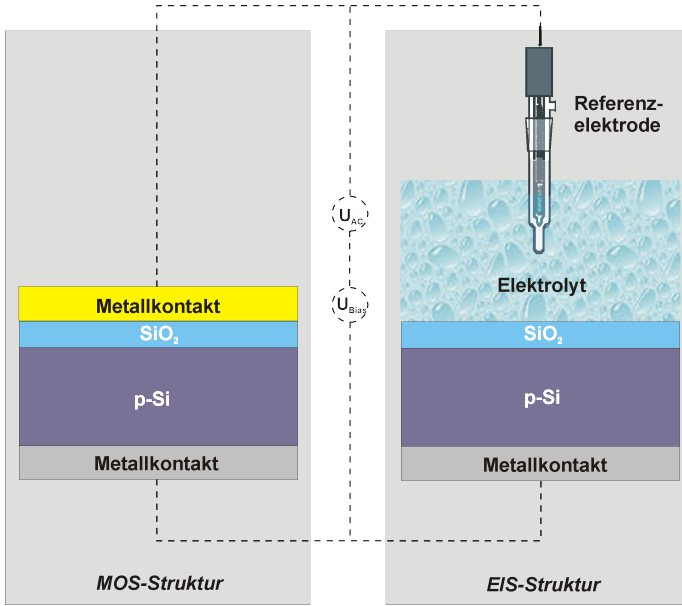


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der MOS-Struktur (links) und der EIS-Struktur (rechts).

Im Anschluss daran wird der Übergang zur EIS-Struktur erörtert. Zur Darstellung der Vorgänge in dieser Halbleiterstruktur dient das sog. Bändermodell. Abbildung 2.5 (oben) zeigt das Bändermodell für einen p-Halbleiter ohne eine von außen angelegte Spannung ($U=0$). Man spricht hier vom sog. Flachbandfall. Abbildung 2.5 (unten) skizziert das Bändermodell für die Modi der Anreicherung, Verarmung und Inversion, die im Folgenden näher erläutert werden.

Eine ideale MOS-Struktur ist durch die folgenden Eigenschaften definiert:

- Ist die von außen angelegte Spannung gleich null (Flachbandfall), so sind die Austrittsarbeiten der Elektronen von Metall und Halbleiter gleich groß. Ist $q \cdot \phi_m$ die Austrittsarbeit des Metalls, $q \cdot \chi$ die Elektronenaffinität des Halbleiters, E_g die Bandlücke (sog. "Bandgap"), $q \cdot \psi_B$ die Potentialdifferenz zwischen Fermi-niveau E_F (im dotierten Halbleiter) und intrinsischen Fermi-niveau E_i (im undotierten Halbleiter) und q die Elementarladung, so gilt für einen p-Halbleiter folgender Zusammenhang:

$$q \cdot \phi_m = q \cdot \chi + \frac{E_g}{2} + q \cdot \psi_B \quad (2.16)$$

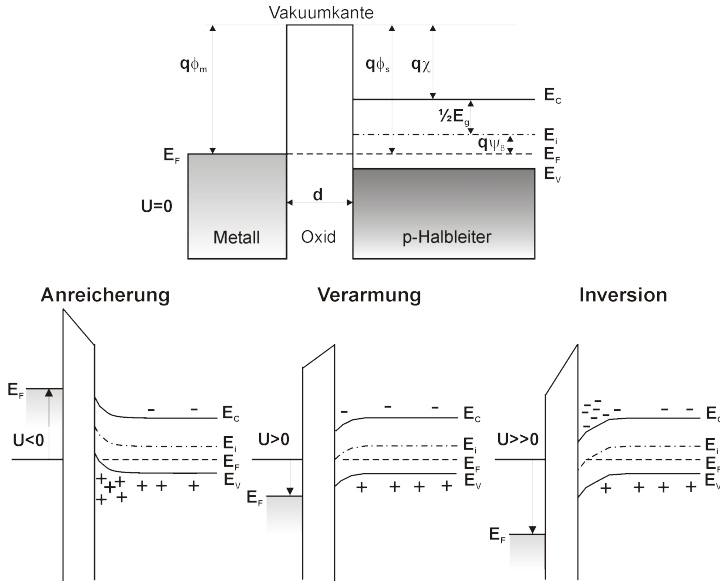


Abbildung 2.5: Bändermodell einer idealen MOS-Struktur (p-dotierter Halbleiter) für den Flachbandfall ($U=0$) [oben] und den drei Modi Anreicherung ($U<0$) [unten links], Verarmung ($U>0$) [unten mitte] und Inversion ($U>>0$) [unten rechts] (nach [74, 75]).

- Der Widerstand des Isolators ist unendlich groß. Es findet somit kein Ladungstransport durch den Isolator statt.
- Es existieren nur Ladungen im Halbleiter (unabhängig von der angelegten Spannung).

Legt man nun an diese ideale MOS-Struktur eine positive oder negative Gleichspannung an, so werden hier drei Fälle (Anreicherung, Verarmung und Inversion) unterschieden. Das Bändermodell der idealen MOS-Struktur mit p-Halbleiter reagiert bei Aufprägung einer negativen Spannung mit einer Verbiegung der Valenzbandkante E_v (Grenzfläche Halbleiter/Isolator) nach oben, die dann näher am Fermi-niveau E_F liegt (siehe Abbildung 2.5 (unten links)). Die Lage von E_F bleibt unverändert, da per Definition in einer idealen MOS-Struktur kein Strom über den Isolator fließen kann. Die Bandverbiegung hat somit eine Anreicherung von Majoritätsladungsträgern (hier Löcher) an der Oberfläche des Halbleiters zur Folge, da die Dichte der Ladungsträger im Halbleiter exponentiell von der Energiedifferenz $E_F - E_v$ abhängt. Dieser Zustand wird als sog. *Anreicherungsfall* bezeichnet. Die

Gesamtkapazität der MOS-Struktur C_{ges} wird in diesem Fall durch die Kapazität des Isolators C_{iso} dominiert. Mit der Fläche der MOS-Struktur A_G , der allgemeinen Dielektrizitätskonstanten ε_0 , der Dielektrizitätskonstanten des Isolators ε_{iso} und der Dicke des Isolators d_{iso} ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$C_{ges} = C_{iso} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{iso} \cdot \frac{A_G}{d_{iso}} \quad (2.17)$$

Wird an die MOS-Struktur eine kleine positive Spannung ($U > 0$) angelegt, so biegen sich die Bänder nach unten (siehe Abbildung 2.5 (unten mitte)). Der Bereich nahe der Grenzfläche Halbleiter/Isolator verarmt an Majoritätsträgern. Es baut sich eine Verarmungsschicht d_{dpl} auf. Dieser Zustand wird als *Verarmungsfall* bezeichnet. Die Spannung an der gesamten MOS-Struktur U_G setzt sich aus dem Spannungsabfall am Isolator U_{iso} und dem Spannungsabfall am Halbleiter U_{HI} zusammen. Somit setzt sich die MOS-Struktur aus zwei in Reihe geschalteten Kapazitäten (Kapazität des Isolators C_{iso} und der Kapazität der Verarmungsschicht C_{dpl}) zusammen. Für die Gesamtkapazität der MOS-Struktur gilt [76]:

$$C_{ges} = \frac{C_{iso} \cdot C_{dpl}}{C_{iso} + C_{dpl}} \quad (2.18)$$

Bei weiterer Erhöhung der positiven Spannung ($U \gg 0$) biegen sich die Bänder noch weiter nach unten. Das intrinsische Fermi-niveau E_i schneidet E_F . Dies bedeutet, dass die Zahl der Minoritätsträger (Elektronen) größer ist als die Zahl der Majoritätsträger. Der Leitungstyp des Halbleiters ist somit invertiert. Dies ist der sog. *Inversionsfall*. Für Halbleiter des n-Typs gilt das analoge Schema mit umgekehrter Polarität der Spannung [73–76].

Reale MOS-Strukturen weichen allerdings vom idealen Verhalten ab. So wird beispielsweise die Flachbandspannung U_{FB} durch zusätzliche Ladungen beeinflusst. Diese Ladungen sind z.B. im Oxid (Q_{iso}) vorhanden und können sowohl fest, mobil oder "getrappt" sein. Weitere Ladungen können an Ober- und Grenzflächen auftreten (Q_{ss}). Diese werden durch nicht-ideales Materialverhalten oder auch bei der Prozessierung eingebracht. U_{FB} ist somit bei einer realen MOS-Struktur nicht gleich Null und lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben [74, 76]:

$$U_{FB} = \frac{\phi_m - \phi_s}{q} - \frac{Q_{iso} + Q_{ss}}{C_{iso}} \quad (2.19)$$

Ein zweiter wichtiger Parameter zur Beschreibung der MOS-Struktur ist die Schwellenspannung U_{Th} . Diese beschreibt im Falle der MOS-Struktur den Einsatz der Inversion und lässt sich wie folgt beschreiben [74, 76]:

$$U_{Th} = U_{FB} - \frac{Q_{sc}}{C_{iso}} + 2\psi_B \quad (2.20)$$

Q_{sc} gibt hier die Ladung pro Fläche in der Raumladungszone an [73–76]. U_{Th} hat eine weitere Bedeutung zum besseren Verständnis des ISFET, welcher im weiteren Verlauf dieses Kapitels näher erläutert wird.

Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, kann man feldeffektbasierte Flüssigkeitssensorik mit der vorgestellten MOS-Struktur durchführen, indem man das metallische Gate entfernt und durch den Elektrolyten und eine Referenzelektrode ersetzt (siehe Abbildung 2.4, rechts). Die Sensitivität solcher EIS-Strukturen gegenüber H^+ -Ionen basiert hier auf der Isolator/Elektrolyt-Grenzfläche und lässt sich durch das sog. "site-binding" Modell nach Yates et al. bzw. in der erweiterten Form zur Beschreibung der SiO_2 /Elektrolyt-Grenzfläche durch Bousse et al. beschreiben [77–79]. Dieses Modell basiert auf der "Aufladung" einer Oxid-Oberfläche als Folge einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Hydroxylgruppen an der Isolatoroberfläche und H^+ -Ionen im Elektrolyten. Die OH-Gruppen der Isolatoroberfläche können je nach pH-Wert des Elektrolyten H^+ -Ionen aufnehmen oder abgeben. Als pH-sensitive Materialien kommen in der Literatur vor allem SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 oder auch Ta_2O_5 zum Einsatz [76, 78–82]. Das Funktionsprinzip basiert auf der Änderung des Oberflächenpotentials an der Grenzfläche zwischen dem Isolator und dem Elektrolyten. Das metallische Gate bzw. die Beschreibung der Austrittsarbeit des Metalls muss nun durch das Potential der Referenzelektrode E_{ref} , den chemischen Parameter Ψ_{chem} und dem Dipolpotential des Elektrolyten χ_{el} ersetzt werden. Setzt man nun in die Gleichung zur Beschreibung der Flachbandspannung U_{FB} der MOS-Struktur (Gleichung 2.19) die elektrochemischen Parameter ein, so erhält man für die EIS-Struktur folgende Beschreibung von U_{FB} [76, 83]:

$$U_{FB} = E_{ref} - \Psi_{chem} + \chi_{el} - \frac{\phi_s}{q} - \frac{Q_{iso} + Q_{ss}}{C_{iso}} \quad (2.21)$$

Analog hierzu gilt für die Gleichung der Schwellenspannung U_{Th} (Gleichung 2.20) folgende Erweiterung:

$$U_{Th} = E_{ref} - \Psi_{chem} + \chi_{el} - \frac{\phi_s}{q} - \frac{Q_{iso} + Q_{ss}}{C_{iso}} - \frac{Q_{sc}}{C_{iso}} + 2\psi_B \quad (2.22)$$

Die Potentiale für die Referenzelektrode und das Dipolpotential E_{ref} und χ_{el} sind üblicherweise konstant. In den Gleichungen zur Beschreibung der EIS-Struktur ändert sich Ψ_{chem} in Folge einer Änderung des pH-Werts ($\Psi_{chem} = f(pH)$) [76, 78, 79, 83–85]. Mit dieser Grundlage lassen sich nachfolgend die alternativen Feldeffektsysteme LAPS und ISFET verstehen und beschreiben.

2.2.2 Alternative Feldeffektsysteme

Weitere Systeme zur feldeffektbasierten Sensorik in Flüssigkeiten sind der lichtadressierbare potentiometrische Sensor (LAPS) und der ionensensitive

Feldeffekttransistor (ISFET). Beide Systeme wurden zu Zeiten ihrer Entdeckung primär für biochemische Applikationen bzw. als "Mikrophysiometer" (LAPS) und neurophysiologische Applikationen (ISFET) entwickelt [63, 65, 86, 87]. LAPS sowie ISFET basieren auf der bereits vorgestellten EIS-Struktur. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten LAPS- und ISFET-Strukturen wurden für die entsprechenden Untersuchungen von dem jeweiligen Kooperationspartner zur Verfügung gestellt. Beide Systeme werden im Folgenden vorgestellt.

Lichtadressierbarer potentiometrischer Sensor (LAPS):

Das 1988 von Hafeman et al. entwickelte Prinzip des LAPS basiert auf der in Kapitel 2.2.1 vorgestellten EIS-Struktur. Der Aufbau des Sensors besteht aus einem halbleitenden Substrat mit einem Isolator (z.B. SiO_2) als Kontaktmaterial zum Elektrolyten. Auf der Rückseite des halbleitenden Substrates befindet sich ein ohmscher Metallkontakt zur elektrischen Kontaktierung zum Messsystem. Das generierte SiO_2 eignet sich nur bedingt zur Detektion von Ionen (wie beispielsweise dem pH-Wert) in Flüssigkeiten. Zur Verbesserung der Sensitivität, sowie der Stabilität der Sensorstruktur wird meist zusätzlich zum SiO_2 eine Schicht aus Si_3N_4 , Al_2O_3 oder Ta_2O_5 aufgebracht. Die elektrische Kontaktierung der Vorderseite des LAPS erfolgt über den Elektrolyten und die Referenzelektrode. Abbildung 2.6 zeigt die schematische Darstellung für die Messung mit einem LAPS.

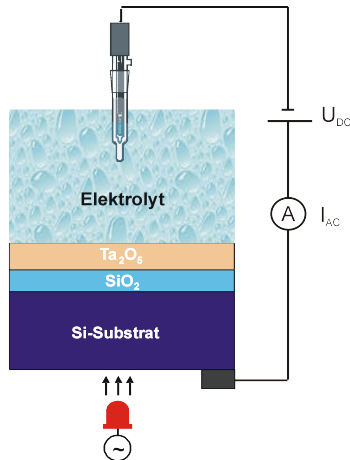


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der LAPS-Struktur.

Für die Messung wird zunächst eine Spannung (U_{DC}) an die LAPS-Struktur angelegt. Wird z.B. an einen n-Halbleiter eine negative Spannung U_{DC} angelegt, so werden Elektronen von der Grenzfläche Isolator/Halbleiter ins Innere des Halbleiters zurückgedrängt. Das Interface verarmt somit an Majoritätsträgern (Elektronen) und es bildet sich eine Verarmungsschicht-Kapazität C_{dpl} aus. Für das Auslesen des Messsignals wird nun das Halbleitersubstrat lokal mit einem modulierten Lichtstrahl im nahen-Infrarot (IR)-Bereich beleuchtet. Als Lichtquelle werden im Rahmen dieser Arbeit IR-LEDs (LED: Light Emitting Diode) mit einer Wellenlänge von 850 nm verwendet. Die Energie liegt innerhalb des Bandabstands E_g . Wird nun der Halbleiter mit einer IR-Lichtquelle beleuchtet, so werden Elektron-/Loch-Paare generiert, die dann rekombinieren, diffundieren oder im elektrischen Feld getrennt werden können ($hf > E_g$). Dieser sog. Photostrom I_{Photo} ist vom lokalen Oberflächenpotential an der beleuchteten Stelle abhängig. Ist I_{PG} der Strom, der durch die Generation von Elektron-/Loch-Paaren entsteht und C_{iso} die Kapazität des Isolators, so kann der zu messende Photostrom I_{Photo} durch folgende Gleichung dargestellt werden [76]:

$$I_{Photo} = \frac{C_{iso}}{C_{iso} + C_{dpl}} \cdot I_{PG} \quad (2.23)$$

Der generierte Photostrom I_{Photo} ist abhängig von der Ionenkonzentration der Elektrolytlösung. Als Messergebnis erhält man eine Photostrom/Spannungskurve, die ähnlich der Kapazitäts/Spannungs-Messung einen sigmoiden Verlauf hat. Für das LAPS-System können, wie hier vorgestellt, IR-LEDs verwendet werden. Andere Arbeiten beschäftigen sich mit dem Einsatz von IR-Lasern (z.B. zur Verbesserung der Ortsauflösung), um Systeme für die "chemische Bildgebung" zu entwickeln [88]. Weiterhin kann das Sensorsystem sowohl von der Rückseite (siehe Abbildung 2.6) als auch von der Elektrolytseite her beleuchtet werden. Die großen Vorteile des LAPS sind zum einen in der Ortsauflösung des Systems zu sehen, zum anderen brauchen keine weiteren lithographischen Schritte für die Herstellung von Leiterbahnen oder ähnlichem verwendet zu werden [65, 76, 86, 88–93].

Ionensensitiver Feldeffekttransistor (ISFET):

Das Funktionsprinzip des ISFET basiert auf dem aus der Halbleiterelektronik bekannten MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field-effect Transistor). Die Anfänge des MOSFET gehen zurück in die 20er bzw. 30er Jahre, als die Theorie zum MOSFET von Julius Lilienfeld und Oskar Heil entwickelt wurde [94, 95]. Allerdings ist man zu dieser Zeit nicht in der Lage gewesen, solche Bauelemente herzustellen. Der MOSFET wurde dann 1960 erstmalig von Khang et al. in den Bell Labs hergestellt [96]. Der MOSFET besteht prinzipiell aus 3 Anschlüssen und zwar dem Anschluss für die Quelle (Source), die Senke (Drain) und der Top-Elektrode, dem sog. Gate. Das Gate ist von Source und Drain durch einen Isolator elektrisch getrennt. Abbildung

2.7 (links) zeigt den schematischen Aufbau eines MOSFET.

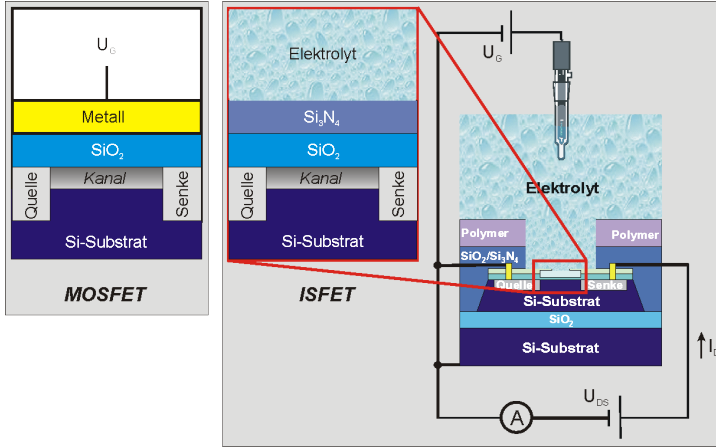


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer MOSFET-Struktur (links) im Vergleich zur ISFET-Struktur (rechts).

Legt man nun an das Gate eine Spannung an, so bildet sich zwischen Source und Drain ein leitfähiger Kanal aus. Ab der Schwellenspannung U_{Th} wird der Kanal leitfähig und es kann bei angelegter Spannung U_{DS} ein Strom I_{DS} zwischen Source und Drain fließen. Der Strom kann mit der Gatespannung U_G leistungslos gesteuert werden. Mit der mittleren Elektronenbeweglichkeit μ , der Kanallänge l und der Kanalweite w (räumlich) lässt sich für den Bereich $U_{DS} < (U_G - U_{Th})$ (Widerstandsbereich der Kennlinie) der Drain-Strom I_{DS} wie folgt beschreiben [97]:

$$I_{DS} = \mu \cdot C_{iso} \cdot \frac{w}{l} \left[(U_G - U_{Th}) \cdot U_{DS} - \frac{U_{DS}^2}{2} \right] \quad (2.24)$$

Für $U_{DS} > (U_G - U_{Th})$ gilt für den gesättigten Bereich der Kennlinie folgender Zusammenhang [97]:

$$I_{DS} = \mu \cdot C_{iso} \cdot \frac{w}{2l} (U_G - U_{Th})^2 \quad (2.25)$$

10 Jahre nach der Herstellung des MOSFET wurde der ISFET von Bergveld entdeckt [63, 64, 98]. Um den MOSFET als ionensensitives Bauelement zu nutzen, muss hier, analog zur EIS-Struktur, das metallische Gate durch einen Elektrolyten und eine Referenzelektrode ersetzt werden. Abbildung 2.7 (rechts) zeigt die schematische Darstellung des ISFET. Der Drainstrom

I_{DS} lässt sich für den ISFET durch die allgemein gültige Gleichung für den MOSFET beschreiben.

$$I_{DS} = \mu \cdot C_{iso} \cdot \frac{w}{l} \left[\left(U_G - \underbrace{U_{Th}}_{\uparrow \downarrow \Psi_{chem}} \right) \cdot U_{DS} - \frac{U_{DS}^2}{2} \right] \quad (2.26)$$

Als Parameter in Abhängigkeit der H^+ -Ionenkonzentration im Elektrolyten ändert sich die Schwellenspannung U_{Th} des ISFET. Gleichung 2.22 lässt sich direkt in die Gleichung für I_{DS} einsetzen. Als Parameter ändert sich hier nur Ψ_{chem} , welcher eine Änderung des Drainstromes infolge einer Änderung der Ionenkonzentration im Elektrolyten zur Folge hat. Analog gelten hier die Beschreibungen der EIS-Struktur, da der Gate-Bereich des ISFET der EIS-Struktur entspricht. Für die Detektion des pH-Werts mittels ISFET kommen beispielsweise Si_3N_4 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 zum Einsatz. In der Praxis wird meist SiO_2 als Gate-Isolator verwendet und dann zusätzlich mit den angeführten Materialien beschichtet. Die Vorteile des ISFET liegen in seiner Eigenschaft als Transimpedanzwandler. Somit können Änderungen des Oberflächenpotentials in sehr kleinen Abmessungen (nm-Maßstab) detektiert werden, was den ISFET gerade für Zell- oder andere biologische Untersuchungen (sog. BioFET) interessant macht. Der Gate-Bereich des ISFET lässt sich mit unterschiedlichen anorganischen und organischen Materialien beschichten, um unterschiedliche Anionen und Kationen in Flüssigkeiten nachzuweisen (siehe Kapitel 2.1.4). Weiterhin lässt sich der ISFET auch in neuartige Multisensor-Systeme integrieren. Ein Nachteil des ISFET ist der hohe Fertigungsaufwand gegenüber EIS- und LAPS-Strukturen, welcher sich aber durch hohe Stückzahlen wieder ausgleichen lässt [63, 76, 83, 85, 97–107]. Das Prinzip zum Auslesen des Messsignals des ISFET wird in Kapitel 3.2.3 vorgestellt.

2.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein etabliertes Messverfahren zur Charakterisierung von Korrosions- bzw. Elektrodenprozessen, Halbleitern, Biomaterialien, etc. [108, 109]. Bei der Messung wird beispielsweise eine sinusförmige Wechselspannung $U_{(\omega)}$ mit der Amplitude U_0 auf das zu messende System aufgebracht. Als Antwort des Systems wird der Strom $I_{(\omega)}$ mit der Amplitude I_0 gemessen, der bei kapazitiven und induktiven Systemen um den Winkel φ in der Phase verschoben ist. Die mathematische Beschreibung lässt sich durch komplexe Zahlen nach der Eulerschen Schreibweise, wie folgt, darstellen ($j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$):

$$U_{(\omega)} = U_0 \cdot e^{j\omega t} \quad (2.27)$$

$$I_{(\omega)} = I_0 \cdot e^{j\omega t + \varphi} \quad (2.28)$$

Daraus ergibt sich für die Impedanz mit dem Betrag der Impedanz Z_0 folgender Zusammenhang:

$$Z_{(\omega)} = \frac{U_{(\omega)}}{I_{(\omega)}} = Z_0 \cdot e^{-j\varphi} \quad (2.29)$$

Mit Hilfe der Euler Formel ($e^{jx} = \cos(x) + j\sin(x)$) lässt sich die Impedanz in Realteil Z_{re} und Imaginärteil Z_{im} aufteilen:

$$Z_{(\omega)} = Z_0(\cos\varphi - j\sin\varphi) \quad (2.30)$$

$$Z_{(\omega)} = Z_{re} + jZ_{im} \quad (2.31)$$

Für Ohmsche Widerstände gilt der Zusammenhang $Z_R = R$, mit der Kapazität C ergibt sich für kapazitive Bauelemente $Z_C = (j\omega C)^{-1}$ und für induktive Bauelemente ergibt sich mit der Induktivität L $Z_L = j\omega L$.

Die Darstellung der Impedanzdaten kann im Bode-Diagramm oder auch im Nyquist-Diagramm erfolgen. Beim Bode-Diagramm wird der Logarithmus des Betrags der Impedanz sowie der Phasenwinkel als Funktion des Logarithmus der Frequenz dargestellt. Im Nyquist-Diagramm wird der Imaginärteil der Impedanz gegenüber dem Realteil der Impedanz mit der Frequenz als Parameter dargestellt [35, 108–110].

Zur Nachbildung elektrochemischer Systeme existieren unterschiedliche Modelle. Als Basismodell zur Charakterisierung von Elektroden bedient man sich des sog. Randles-Modell. Bei diesem Modell werden die Doppelschichtkapazität C_{DS} mit dem Ladungstransferwiderstand R_{LT} . Der Widerstand des Elektrolyten R_{EL} wird dann dazu in Reihe geschaltet. Weiterhin kann das Modell beispielsweise durch ein diffusionsbeschreibendes Element, der sog. Warburg-Impedanz Z_W ergänzt werden. Abbildung 2.8 zeigt das vereinfachte elektrische Ersatzschaltbild nach dem Randles-Modell mit dem jeweiligen Bode- bzw. Nyquist-Diagramm.

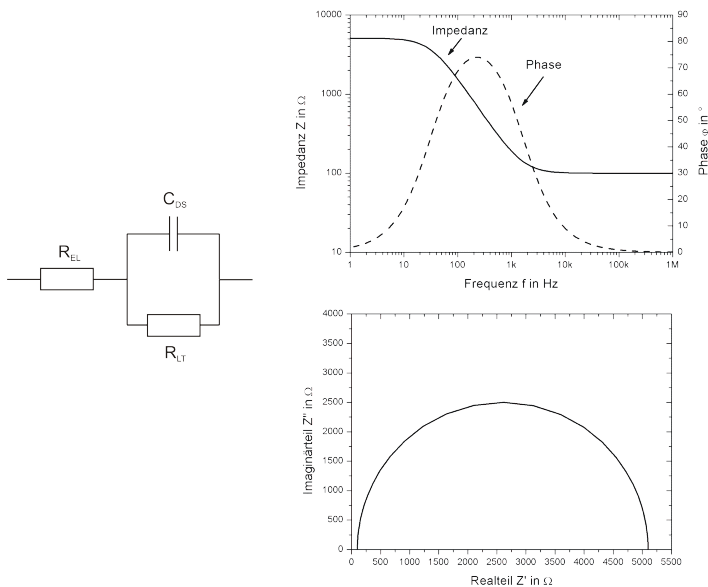


Abbildung 2.8: Elektrisches Ersatzschaltbild nach dem Randles-Modell (links) sowie das korrespondierende Bode- (rechts oben) und Nyquist-Diagramm (rechts unten).

2.4 Chalkogenidgläser als ionenselektive Sensormembranen

Die Chalkogenidgläser erlangten zunächst hohen Bekanntheitsgrad im Bereich der Optik. Hier können unterschiedliche Zusammensetzungen der Chalkogenidgläser als aktive und passive optische Bauelemente im infraroten Wellenlängenbereich von $1 - 10 \mu m$ eingesetzt werden. So können spezielle Chalkogenidglasmaterialien für Mikrolinsen, optische Speicher, Lichtwellenleiter, etc. hergestellt werden [111–116].

Aufsetzend auf den optischen Eigenschaften unterschiedlicher Chalkogenidglasmischungen wurden Lichtwellenleiter entwickelt, die auch für den Nachweis von chemischen bzw. biologischen Substanzen in Flüssigkeiten eingesetzt werden können. So wurden beispielsweise chemische Nachweise von organischen Komponenten in Flüssigkeiten sowie biologische Nachweise bei der Änderung des Stoffwechsels gezeigt. Das Messprinzip beruht hier z.B. auf diffuser Reflexion, Absorptionsspektroskopie oder auch der Änderung der Totalreflexion [112, 117–119].

Die Forschung an Sensormembranen auf der Basis von Chalkogenidgläsern erstreckt sich bereits auf einen Zeitraum von mehr als 30 Jahren. Die Namensgebung ist durch die Position der Chalkogene, die auch Erzbildner genannt werden, in der 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente begründet. Primäre Elemente zur Herstellung der Chalkogenidgläser sind hier Schwefel (S), Selen (Se) und Tellur (Te). Die Formung der Chalkogenidgläser erhält man durch die Mischung bzw. "Dotierung" mit den Elementen der 3., 4., 5. bzw. 7. Hauptgruppe des Periodensystems. Diese Mischung bestimmt die Eigenschaften der Chalkogenidgläser [7, 120].

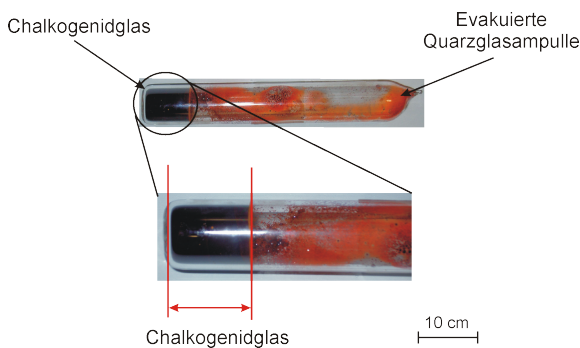
Erste Arbeiten zur Herstellung von Chalkogenidgläsern zum Nachweis von Ionen in Flüssigkeiten wurden 1971 von C.T. Baker und I. Trachtenberg sowie 1974 von R. Jasinski, I. Trachtenberg et. al. vorgestellt. Das Sensorprinzip basiert hier auf einem Ionenaustausch zwischen Ionen der Flüssigkeit und festen Austauschseiten im Chalkogenidglasmaterial. Das messbare Potential ist somit abhängig von der Konzentration an Ionen in der Flüssigkeit. Hier wurden ionenselektive Elektroden auf der Basis von Chalkogenidgläsern für den Nachweis von Fe^{3+} und Cu^{2+} entwickelt [121, 122]. Im Jahre 1980 zeigte A.E. Owen die Herstellung von Chalkogenidgläsern für den Nachweis von Cu^{2+} und Pb^{2+} in Flüssigkeiten [123]. Die Herstellung von Chalkogenidgläsern für den Nachweis von Pb^{2+} und Hg^{2+} in Flüssigkeiten untersuchten 1981 C. Bohnke und J.P. Malugani et. al. [124]. N. Tohge und M. Tanaka veröffentlichten 1986 Sensormembranen auf der Basis von Chalkogenidgläsern für den Nachweis von Hg^{2+} , Cd^{2+} und Cu^{2+} in Flüssigkeiten [125]. Weitere Entwicklungen von Chalkogenidgläsern für die Flüssigkeitssensorik wurden seit Ende der 70er Jahre an der Universität St. Petersburg um Y.G. Vlasov et al. durchgeführt. So wurden Sensormembranen auf der Basis von Chalkogenidgläsern für den Nachweis von Ag^{+} -, Na^{+} -, Fe^{3+} -, Cd^{2+} -, Cu^{2+} - und Pb^{2+} -Ionen in Flüssigkeiten vorgestellt [126–131].

Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über entwickelte Chalkogenidglasmaterialien für den Nachweis von Ionen in Flüssigkeiten. Im Rahmen dieser Arbeit werden Chalkogenidglaselektroden sowie Targetmaterialien für die gepulste Laserabscheidung als Ausgangsmaterial für die Sensorherstellung verwendet (Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Y.G. Vlasov). Zur Herstellung der verwendeten Sensormembranen aus Chalkogenidglas werden zunächst die jeweiligen Komponenten des Glases in eine Quarzglasampulle gegeben. Diese Ampulle wird auf einen Druck zwischen 10^{-3} – 10^{-4} mbar evakuiert und luftdicht verschmolzen, um eine Oxidation der Materialien während des Prozesses zu verhindern. Im Anschluss daran startet ein Schmelzprozess im Bereich zwischen 1000–1200 K über einen Zeitraum von 5–10 h. Nach diesem Schritt wird das Chalkogenidglas mit einer Abkühlrate von $4\text{--}6\text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ auf einen Temperaturbereich von 400–600 K abgekühlt und danach in einem Wasserbad abgeschreckt. Die Glasformtemperatur T_g liegt je nach Zusammensetzung im Bereich zwischen 90 – 180 °C.

Tabelle 2.1: Chalkogenidglasmaterialien für den Nachweis von Ionen in Flüssigkeiten (Bulk-Material).

Ion:	Material:	Sensitivität: in mV/pX	u. NWG: in mol/l	Ref.:
Ag^+	$Ag - As - S, Ag - As - Se$	56 – 60	10^{-7}	[131, 132]
Br^-	$AgBr - Ag_2S - As_2S_3$	57 – 60	$5 \cdot 10^{-7}$	[131, 132]
Cd^{2+}	$CdI_2 - Ag_2S - As_2S_3$	25 – 28	10^{-7}	[131, 132]
Cr^{6+}	Nicht angegeben	30 – 60	10^{-7}	[131, 132]
Cu^{2+}	$Cu - Ag - As - Se$	27 – 29	10^{-7}	[131, 132]
Fe^{3+}	Nicht angegeben	20 – 60	$5 \cdot 10^{-6}$	[131, 132]
Hg^{2+}	Nicht angegeben	45 – 50	10^{-7}	[131, 132]
Na^+	$NaCl - Ga_2S_3 - GeS_2$	50 – 55	10^{-5}	[129]
Pb^{2+}	$PbI_2 - Ag_2S - As_2S_3$	26 – 29	10^{-7}	[131, 132]
S^{2-}	$Ag_2S - As_2S_3$	45 – 50	10^{-7}	[131]
Tl^+	Nicht angegeben	55 – 59	10^{-7}	[131, 133]

Abbildung 2.9 zeigt exemplarisch ein Bild eines so hergestellten Chalkogenidglases mit dem Cadmium-selektiven Materialsystem $CdSAgIAS_2S_3$. Zur

**Abbildung 2.9:** Chalkogenidglas (Materialsystem: $CdSAgIAS_2S_3$) direkt nach dem Herstellungsprozess in der evakuierten Quarzglasampulle.

Entnahme des Chalkogenidglases wird die Quarzglasampulle zerstört und das Material kann vorsichtig herausgenommen werden. Das hergestellte Chalkogenidglas hat einen Durchmesser von $\sim 11\text{ mm}$ und eine Länge von $\sim 12\text{ mm}$. Zur Herstellung einer konventionellen ionenselektiven Elektrode auf der Basis von Chalkogenidgläsern wird das Glas in Stücke gesägt und poliert. Die polierte Sensormembran wird in ein flüssigkeitsdichtes Gehäuse eingesetzt und verkapselt. Die elektrische Kontaktierung der Sensormembran erfolgt für den Festkörperkontakt zum Chalkogenidglas über einen Silberdraht, der

mittels Silberleitlack an der Sensormembran fixiert wird. Zur messtechnischen Kontaktierung wird ein Kabel aus dem Gehäuse herausgeführt. In Abbildung 2.10 sind zwei konventionelle ionenselektive Elektroden auf der Basis von Chalkogenidgläsern für den Nachweis von Cadmium und Thallium abgebildet. In Kombination mit einer Referenzelektrode ist man mit Hilfe dieser Elektroden in der Lage, Konzentrationen von Schwermetallionen (Cd^{2+} , Tl^{+}) in Flüssigkeiten zu bestimmen.



Abbildung 2.10: Ionenselektive Elektroden auf der Basis von Chalkogenidgläsern für den Nachweis von Cd^{2+} und Tl^{+} in Flüssigkeiten.

2.4.1 Funktionsprinzip

Für die Generierung eines messbaren Potentialunterschieds an der Grenzfläche "Fest/ Flüssig" bei Festkörpermembranelektroden existieren unterschiedliche Theorien. Eine Theorie beschreibt den Ionenaustauschprozess zwischen festen Austauschseiten in der festen Phase und der flüssigen Phase. Infolge dieses Ionenaustauschs bildet sich an der Grenzfläche ein Potential aus, das, abhängig von der Konzentration des jeweiligen Ions, gegenüber einer Referenzelektrode ausgelesen werden kann [134]. Zur Erklärung der prinzipiellen Funktionsweise der Chalkogenidgläser für potentiometrische Anwendungen wurden in der Vergangenheit primär unterschiedliche Cu^{2+} -sensitive Chalkogenidglassysteme untersucht. Vlasov et al. konnten nachweisen, dass ein Chalkogenidglas im Kontakt mit einer Flüssigkeit eine sog. modifizierte Oberflächenschicht ausbildet, in der ein Ionenaustausch stattfinden kann. Nach dem Eintauchen in die Flüssigkeit wird das Glasnetzwerk der Elektrode partiell in einem Oberflächenbereich zerstört. In dieser modifizierten Oberflächenschicht mit einer Dicke von ca. 20 – 200 nm existieren feste aktive Austauschseiten für eine Wechselwirkung mit dem Analyten (hier: Cu^{2+}).

Die modifizierte Oberflächenschicht hat eine 2-2,5-fach niedrigere Atomkonzentration als im ursprünglichen Chalkogenidglas. Durch die geringere Dichte hat die modifizierte Oberflächenschicht höhere Diffusionskoeffizienten für die austauschenden Ionen [126, 127, 132, 135]. Abbildung 2.11 zeigt die schematische Darstellung eines solchen Cu^{2+} -sensitiven Chalkogenidglases mit modifizierter Oberflächenschicht und elektrischem Kontakt.

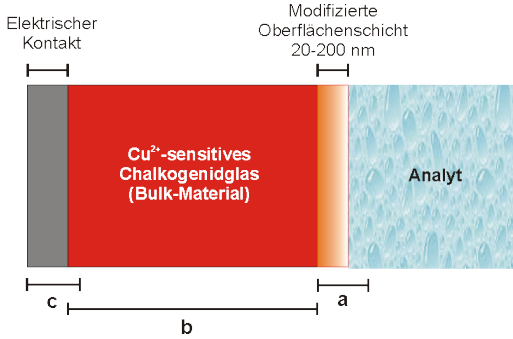
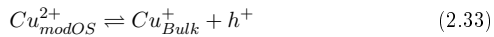


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der modifizierten Oberflächenschicht am Beispiel eines Cu^{2+} -sensitiven Chalkogenidglases (nach [132]).

Die Chalkogenidglastelektrode lässt sich in drei Bereiche unterteilen (siehe Abbildung 2.11): Bereich a ist verantwortlich für den Ionenaustausch in der modifizierten Oberflächenschicht. Im Bereich b finden Transportvorgänge im Bulk des Chalkogenidglases statt. Den Übergang des Austauschgleichgewichts zwischen Ionenleiter und Elektronenleiter beschreibt Bereich c . Kommt nun die Elektrode in Kontakt mit dem Analyten, so findet der Austausch an der Grenzfläche zwischen der modifizierten Oberflächenschicht (modOS) und dem Analyten statt. Für ein Cu^{2+} -selektives Chalkogenidglasmaterial wird dieser Prozess wie folgt beschrieben:



An der Grenzfläche zwischen der modifizierten Oberflächenschicht und dem Bulk-Chalkogenidglas findet folgende Reaktion statt:



Hier kann im Bulkmaterial des Chalkogenidglases ein positives "Loch" (h^{+}) generiert werden. Die Anzahl der Ladungsträger ist abhängig von den vorhandenen aktiven Austauschseiten (wichtig für die Herstellung des Materialsystems) in der modifizierten Oberflächenschicht und von der Konzentration des zu messenden Ions im Analyten [126, 127, 132]. Untersuchungen aus der

Literatur konnten belegen, dass das Modell der modifizierten Oberflächenschicht auch für Pb^{2+} -sensitive Systeme Gültigkeit besitzt [136].

Für ein besseres Verständnis zum Potentialbildungsmechanismus innerhalb der Elektrodenstruktur ist der Potentialverlauf für eine Chalkogenidgaselektrode mit modifizierter Oberflächenschicht schematisch in Abbildung 2.12 dargestellt.

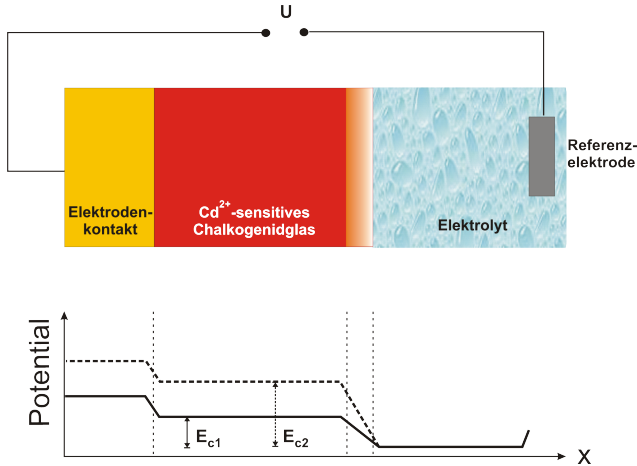


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs bei zwei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen einer Chalkogenidgaselektrode mit modifizierter Oberflächenschicht.

Das Chalkogenidglasmaterial wird auf der Rückseite mit einem Metallkontakt elektrisch kontaktiert. Auf der Vorderseite erfolgt die Kontaktierung mittels Elektrolyt und der Referenzelektrode (Abbildung 2.12 oben). Der Potentialverlauf ist im unteren Teil der Abbildung für zwei unterschiedliche Konzentrationen dargestellt ($c_2 > c_1$).

Da im Rahmen dieser Arbeit auch feldeffektbasierte Sensorstrukturen verwendet werden, ist in Abbildung 2.13 exemplarisch der Potentialverlauf für eine EIS-Struktur (siehe Kapitel 2.2.1) mit Chalkogenidglasmaterial gezeigt. Die EIS-Struktur besteht hier aus dem Halbleitermaterial (Si), einem Isolator (SiO_2) und dem Chalkogenidglasmaterial (Abbildung 2.13 oben). Die elektrische Kontaktierung erfolgt auf der Rückseite der Struktur über einen Metallkontakt und auf der Vorderseite wiederum mit dem Elektrolyten und der Referenzelektrode. Der Potentialverlauf ist im unteren Teil der Abbildung für zwei unterschiedliche Konzentrationen dargestellt ($c_2 > c_1$). E_{Ref} bezeichnet das Potential der Referenzelektrode, U_G die Spannung des Gate-Bereiches der Struktur.

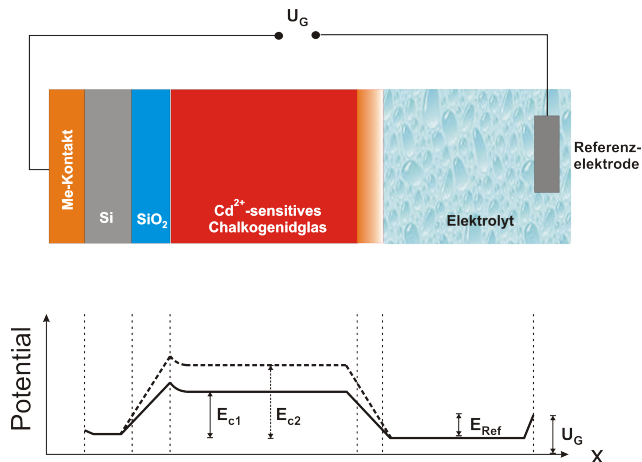


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs bei zwei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen für eine feldeffektbasierte EIS-Struktur mit Chalkogenidglasmaterial.

2.4.2 Miniaturisierung der Sensormembranen

Die Herstellung von Chalkogenidglasmaterialien als Dünnschichtmembranen für den Einsatz für ISFET und μ ISE begann in den 80er Jahren. Erste Versuche wurden hier von Vlasov und Tarantov et al. unternommen, um Sensormembranen für ISFET's herzustellen. Als Verfahren wurde hier das RF-co-Sputtern (Verfahren 1) von einem Glastarget und einem Metalltarget für die Herstellung einer Cu^{2+} -sensitiven Schicht verwendet [137, 138]. Das co-Sputter-Verfahren verwendeten auch Bychkov et al. sowie Taillades et al. zur Herstellung von Cu^{2+} -sensitiven Schichten für ISFET-Anwendungen [139–141]. Für die Herstellung einer Cd^{2+} -sensitiven Schicht für ISFET's verwendeten Salardenne et al. das RF-Magnetron-Sputtern (Verfahren 2) [142]. Als eine andere Variante zur Herstellung von dünnen Sensormembranen für ISFET's verwendeten Hüller et al. eine Kombination zwischen Sputtern und Ionenimplantation (Verfahren 3) für den Nachweis von Cu^{2+} in Flüssigkeiten [143]. Zur Charakterisierung von unterschiedlichen Elektrodenmaterialien verwendeten Vlasov et al. die Ionenimplantation (Verfahren 4) zur Herstellung eines Ag^{+} -sensitiven Materials. Hier wurden Ni-Ionen in eine $Ag - As - S_2$ -Matrix implantiert [144]. Guessous et al. demonstrierten die Verwendung des Aufdampfens (Verfahren 5) zur Herstellung von Cd^{2+} - und Hg^{2+} -sensitiven Schichten für miniaturisierte Elektroden [145, 146]. Dieses Verfahren nutzten sowohl Miloshova et al. zur Herstellung von Hg^{2+} -

sensitiven Schichten für miniaturisierte Elektroden sowie Tomova et al. zur Herstellung von Schichten für den Cu^{2+} -Nachweis mittels miniaturisierter Elektroden in Flüssigkeiten. Tomova et al. demonstrierten weiterhin die Herstellung von Ag^+ - sowie Cu^{2+} -sensitiven Schichten mittels thermischer Verdampfung in Kombination mit Photodotierung (Verfahren 6) [147–149]. Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht der bis dato angewendeten physikalischen Verfahren zur Abscheidung von Chalkogenidglasmaterialien als dünne Schicht mit den jeweiligen Materialien, den diskutierten Verfahren (1-6) und den Sensorparametern. Eine weitere Möglichkeit, Chalkogenidgläser abzuscheiden, besteht in der chemischen Deposition; Legin et al. konnten hier die Herstellung von kupfer- und bleihaltigen Gläsern vorweisen [150, 151]. Aktuelle Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von Neshkova et al. mit der chemischen Herstellung einer CN^- -sensitiven Schicht auf der Basis von $Ag - Se - Te$ durchgeführt [152].

Tabelle 2.2: Zusammenfassung physikalisch abgeschiedener Chalkogenidglasschichten für den Nachweis von Ionen in Flüssigkeiten (1: RF-co-Sputtern 2: RF-Magnetron-Sputtern 3: Sputtern/ Ionenimplantation 4: Ionenimplantation 5: thermisches Verdampfen 6: thermisches Verdampfen+Photodotierung).

Ion:	Material:	Verf.:	Sens.: in mV/pX	u. NWG: in mol/l	Ref.:
Ag^+	$Ni: Ag - As - S_2$	4	59	$1 \cdot 10^{-7}$	[144]
	$AgAsS$	6	59	$\sim 10^{-5}$	[147]
Cd^{2+}	$CdS - Ag_2S - As_2S_3$	2	25	$< 10^{-5}$	[142]
	$CdS - AgI - Sb_2S_3$	5	24	$\sim 10^{-7}$	[146]
Cu^{2+}	$Cu: As_2Se_3$	1	26-30	$\sim 10^{-6}$	[137, 138]
	$As_2Se_3 + As, Se, Cu$	3	25-31	$< 10^{-5}$	[143]
	$Cu - As - Se$	1	27-30	$< 10^{-7}$	[139, 140]
	$Cu: Ge - Se - Sb$	1	28	$\sim 10^{-6}$	[141]
	$Cu - Ag - (As_2S_3)$	5	25	$< 10^{-5}$	[148]
	$Cu - Ge - Sb - Se$	2	30	$\sim 10^{-6}$	[153]
	$Cu - Ag - As - S$	6	23-29	$1 \cdot 10^{-5}$	[148, 149]
	$Cu - Ag - As - Se$	6	23-29	$1 \cdot 10^{-6}$	[148, 149]
Hg^{2+}	$HgTe - GeTe - Se$	5	24	$3 \cdot 10^{-6}$	[145]
	$AgBr - Ag_2S - As_2S_3$	5	90-110	$\sim 10^{-8}$	[154]

Die vorgestellten Verfahren weisen allerdings alle eine große Schwachstelle auf: Zur Herstellung der Schichten muss ein hoher Aufwand zur Einstellung der exakten Stöchiometrie bei der Übertragung des ursprünglichen Ausgangsmaterials (Target) in seinen Dünnschichtzustand gewährleistet werden. Einer der Gründe hierfür liegt bei den unterschiedlichen Dampfdrücken der einzelnen Substanzen. Um das Material "schlagartig" in den Dünnschichtzustand zu überführen, wird im Rahmen dieser Arbeit die gepulste Laserab-

scheidung (PLD) als neuartiges Verfahren zur Herstellung dieser komplexen Sensormembranen verwendet. Das Prinzip der PLD wird in Kapitel 3.3.3 näher dargestellt.

2.5 Signalverarbeitungskonzepte

Die Entwicklung von hoch-selektiven Sensoren bzw. Sensormembranen stellt einen Teilbereich der aktuellen Forschung innerhalb der chemischen Flüssigkeitssensorik dar. Allerdings lassen sich mit diesen Einzelsensoren nicht alle analytischen Messaufgaben lösen. Daher ist als weiterer Teilbereich die Entwicklung von Multi-Sensorsystemen bzw. Sensorarrays von hoher Wichtigkeit. Gerade im Hinblick auf die Untersuchungen von Probenmischungen, sowohl in der Gasphase als auch in Flüssigkeiten, sind diese Entwicklungen unverzichtbar. Der Trend geht hier immer mehr in die Richtung von integrierten μ TAS und Lab-on-Chip Systemen die mittels "intelligenter Sensorik" (sog. smart sensors) funktionieren. Im Bereich der Multi-Sensorsysteme wurden zwei Begriffe geprägt, die "elektronische Nase" (E-Nose) für Untersuchungen in der Gasphase und die "elektronische Zunge" (E-Tongue) für Untersuchungen in Flüssigkeiten. Beide Systeme bestehen aus einer definierten Anzahl partiell selektiver Sensoren. Hier nutzt man die Tatsache, dass chemische Sensoren auf der einen Seite selektiv auf eine Substanz reagieren, aber auf der anderen Seite eine sog. Querempfindlichkeit gegenüber Störionen aufweisen. Beispielsweise kann man mit einer Cd^{2+} -selektiven Elektrode auch Pb^{2+} , allerdings mit einer geringeren Sensitivität, nachweisen. Diese "Pseudo-Selektivität" ist für solche Sensorarraysysteme unverzichtbar und eröffnet ein neues und vielfältiges Einsatzgebiet [4, 8, 29, 155–157].

Ein wesentlicher Bestandteil eines Sensorarraysystems ist die Aufbereitung und Weiterverarbeitung der gewonnenen Messdaten (siehe Abbildung 1.1). In Kombination mit dem Sensorarray kann mit Hilfe mathematischer Methoden eine Mustererkennung oder eine Multikomponentenanalyse eines Gasgemisches oder einer Flüssigkeit durchgeführt werden. Somit können Substanzen nachgewiesen bzw. klassifiziert werden, für die physikalisch kein Sensor vorhanden ist. Für den Bereich der Chemie hat sich für die Verfahren zur Mustererkennung und Multikomponentenanalyse der Begriff Chemometrie etabliert. Auf der einen Seite werden für die Analyse solcher komplexen Aufgaben statistische Verfahren verwendet. Daher kommen hier z.B. die Hauptkomponentenanalyse (PCA: Principle component analysis), partial last square (PLS) regression, principal component regression (PCR) oder discriminant function analysis (DFA) mit den Unterverfahren linear discriminant analysis (LDA) und der Cluster-Analyse, zum Einsatz [158–161]. Auf der anderen Seite werden zunehmend "intelligente" Verfahren zur Verarbeitung und Kalibrierung von Sensorarraysystemen eingesetzt. Hier werden künstliche neuronale Netze (KNN), fuzzy logic, self organizing maps (SOM),

Kombinationen von KNN und Fuzzy-Systemen und genetische Algorithmen verwendet [159, 161–163].

Die Klassifizierung der einzelnen Verfahren wird anhand von zwei Begriffen durchgeführt: Ist das Verfahren parametrisch oder nicht-parametrisch bzw. ist es überwacht oder nicht-überwacht. Die parametrischen Analyseverfahren sind meist statistische Algorithmen. Die Sensordaten können hier durch eine Wahrscheinlichkeitsfunktion beschrieben werden. Der Ansatz bei nicht-parametrischen Verfahren ist allgemeiner und geht hier in den Bereich der KNN bzw. Expertensysteme. Bei den überwachten Verfahren werden beispielsweise Datensätze von bekannten Substanzen in das System eingegeben. Bei einer Messung wird das Messergebnis mit den Ergebnissen in der Datenbank verglichen, um somit eine Klassifizierung der Substanz durchzuführen. Bei unbekannten Substanzen wird versucht, Beziehungen zwischen den bekannten Werten in der Datenbank und der Messung herzustellen. Bei nicht-überwachten Verfahren lernt das System unterschiedliche Klassen von der Sensorantwort zu separieren. Das System kann hier Substanzen unterscheiden, die vorher nicht im System klassifiziert wurden [12, 159, 161].

Ein Ansatz, gerade für die Signalanalyse in elektronischen Zungen, stellen neben statistischen Verfahren wie z.B. die PLS-Regression, die künstlichen neuronale Netze dar [10, 157, 164–173].

Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Verfahren zur Herstellung der unterschiedlichen Sensorstrukturen sowie die physikalischen und elektrochemischen Charakterisierungsverfahren der einzelnen Sensorstrukturen dargestellt.

3.1 Physikalische Analysetechniken

Zur physikalischen Charakterisierung der hergestellten Sensorstrukturen werden in dieser Arbeit die optische Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Rutherford-Rückstreuung-Spektroskopie sowie die Oberflächen-Profilometrie verwendet, welche im Folgenden näher beschrieben werden.

3.1.1 Optische Mikroskopie

Zur Betrachtung der hergestellten Trägersubstrate und Sensorstrukturen wurde ein optisches Mikroskop der Firma Leica (Typ: DMLM) in einem Vergrößerungsbereich von 50- bis 250-fach verwendet. Bei der Herstellung der Trägersubstrate wurde nach jedem Prozessschritt eine optische Überprüfung vorgenommen, um die Funktion der erstellten Herstellungsparameter zu validieren. Das optische Mikroskop der Firma Leica beinhaltet außerdem einen Adapter zum Anschluss einer Digitalkamera der Firma Nikon (Typ: Coolpix 990). Die hergestellten Sensorstrukturen mit abgeschiedenem Chalkogenidglas wurden zusätzlich mit einem optischen Digitalmikroskop der Firma Keyence (Typ: VHX-100) mit einem Vergrößerungsbereich von 500- bis 5000-fach (Objektiv: VH-Z500) direkt nach der Herstellung und in bestimmten Zeitabständen nach der elektrochemischen Charakterisierung überprüft. Kernstück dieses optischen Digitalmikroskops ist eine 18 Megapixel CCD-Kamera, mit der unterschiedliche Einzelobjektive betrieben werden können. Somit ist sowohl die Aufnahme von Einzelbildern als auch von Videosequenzen mit hoher Tiefenschärfe möglich.

3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie

Zur genaueren Darstellung der Oberflächentopologie der hergestellten Schichtsysteme wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet. Der große Vorteil dieser Methode liegt in der hohen Auflösung, der 3-dimensionalen Darstellung der Oberfläche sowie der hohen Tiefenschärfe [174].

Das Funktionsprinzip basiert auf der Abrasterung einer Oberfläche mit einem Elektronenstrahl. Der Elektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle (bzw. "Elektronenkanone"), bestehend aus einem Wolframdraht oder einem Lanthan-Hexaborid (LaB_6) Kristall, nach dem Prinzip der thermischen Emission generiert. Neuere Systeme basieren auf dem Prinzip der Feld-Emission, um höhere Auflösungen zu erzeugen. Die Energie der Elektronen liegt gewöhnlich zwischen 1 keV und 30 keV. Der sog. Primärelektronenstrahl wird mittels elektromagnetischem Linsensystem auf einen Punkt der zu untersuchenden Probe fokussiert. Durch ein Ablenkspulensystem wird der Primärelektronenstrahl über die Probe "gerastert". Die Primärelektronen wechselwirken mit den Atomen in der Probe, wobei unter anderem Sekundärelektronen erzeugt werden oder auch Primärelektronen zurückgestreut werden können. Diese Sekundärelektronen werden beispielsweise mit einem Detektor für jeden Punkt der Oberfläche aufgenommen. Die Intensität des Messsignals wird einem Grauwert als entsprechender Punkt auf dem Bildschirm zugeordnet. Die Auflösungsgrenze eines Rasterelektronenmikroskops liegt derzeit bei ca. 1 nm. Die eigentliche "Messung" erfolgt in einer Vakuumkammer im Ultrahochvakuum (UHV)-Bereich ($< 10^{-6}$ mbar). Daher müssen die verwendeten Proben vakuumtauglich sein oder speziell präpariert werden. Um die Aufladung der Probenoberfläche durch den Primärelektronenstrahl zu verhindern, sollten die Proben weiterhin leitfähig sein [174, 175].

Für die REM-Aufnahmen wurden Rasterelektronenmikroskope der Firma LEO (Typ: Gemini 1550 und 1550VP) verwendet. Die REM-Aufnahmen wurden direkt nach der Herstellung der einzelnen Sensorstrukturen aufgenommen, um zusätzlich eine Prozesskontrolle der gepulsten Laserabscheidung durchzuführen. Weiterhin wurden unterschiedliche Sensorstrukturen in definierten Abständen nach Kontakt mit Flüssigkeit untersucht.

3.1.3 Rutherford-Rückstreuung-Spektroskopie

Die Rutherford-Rückstreuung-Spektroskopie (RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry) als Verfahren zur Materialanalyse ist auf den Streuversuch von Lord Ernest Rutherford (1911) zurückzuführen. Heutzutage ist RBS ein wichtiges Verfahren zur Analyse von dünnen Schichten wie beispielsweise zur quantitativen Bestimmung von Tiefenprofilen, der Stöchiometrie sowie der Schichtdicke. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind die Bestimmung von Flächenkonzentrationen und sog. "Channeling"-Experimente zur Charakterisierung von Kristallstrukturen und Kristalldefekten. Das Funkti-

onsprinzip basiert auf der elastischen (primärer Effekt) bzw. inelastischen Streuung von monoenergetischen Teilchen (z.B. H^+ , He^+ oder He^{2+}) mit hoher Energie (MeV-Bereich), dem damit verbundenen Energieverlust sowie der statistischen Wahrscheinlichkeit der Streuung. Die Energie der rückgestreuten Partikel steht im Verhältnis zur Tiefe und zur Masse des so genannten Probenatoms. Die Anzahl der rückgestreuten Partikel des jeweiligen Elements ist proportional zur jeweiligen Konzentration [176, 177]. Trifft ein monoenergetisches Teilchen mit der Energie E_1 und der Masse m_1 auf ein Atom mit der Masse m_2 in der zu untersuchenden Schicht, so wird das Teilchen unter einem Streuwinkel Θ gestreut und detektiert. Abbildung 3.1 zeigt die schematische Darstellung einer RBS-Messung.

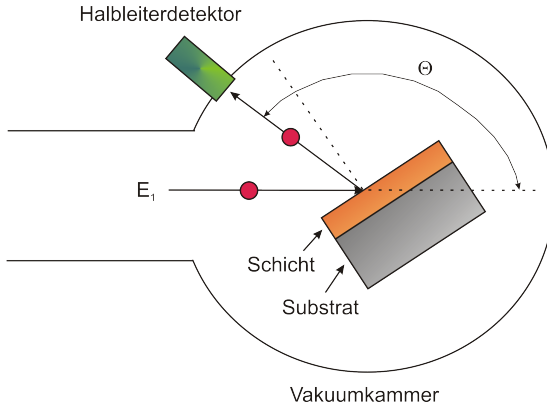


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Experiments zur RBS-Messung.

Bei der RBS beschreibt der kinematische Faktor k das Verhältnis zwischen der Energie des rückgestreuten Teilchens und der Startenergie des Teilchens: $k = E_2/E_1$. Somit ergibt sich aus dem Energie- und Impulssatz die Rückstreuenergie $E_2 = k * E_1$. Wenn $m_1 \leq m_2$, dann gilt bezogen auf m_2 zur Beschreibung des kinematischen Faktors Gleichung 3.1 [176].

$$k_{m2} = \left[\frac{(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \Theta)^{1/2} + m_1 \cos \Theta}{m_2 + m_1} \right]^2 \quad (3.1)$$

Durch diesen Zusammenhang lässt sich bei gegebenem m_1 , E_1 und Θ die Masse des Probenatoms m_2 als Funktion der Rückstreuenergie E_2 bestimmen. Daher kann durch die Rückstreuenergie die Masse des Atoms in der Probe bestimmt werden. Weiterhin lässt sich durch diesen Zusammenhang

die Schichtdicke sowie ein Tiefenprofil der Atome ermitteln [176, 177]. Die Menge der gestreuten Ionen, die von einem Detektor im Raumwinkel $\Delta\Omega$ erfasst werden, sind definiert durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma_s/d\Omega$. Mit der Elementarladung e und den Kernladungszahlen des Projektilatoms Z_1 und des Atoms in der Probe Z_2 zeigt Gleichung 3.2 die allgemeine Beschreibung des differentiellen Wirkungsquerschnitts [176].

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \Theta} \frac{\left\{ \left[1 - ((m_1/m_2) \sin \Theta)^2 \right]^{1/2} + \cos \Theta \right\}^2}{\left[1 - ((m_1/m_2) \sin \Theta)^2 \right]^{1/2}} \quad (3.2)$$

Durch diesen Zusammenhang lässt sich somit eine Aussage zur quantitativen Analyse der atomaren Zusammensetzung der Schicht treffen. Mit der Streuintensität I_s , der an der Oberfläche vorhandenen Flächendichte einer Atomsorte ρ_A und einem Primärstrom I_p ergibt sich Gleichung 3.3.

$$I_s = \rho_A \frac{d\sigma_s}{d\Omega} \Delta\Omega I_p \quad (3.3)$$

Je nach Experiment können als untere Grenze bis zu 10^{12} Atome/cm² nachgewiesen werden. Für die Streuung aus dem Volumen muss zusätzlich zum elastischen Stoss noch der inelastische Verlust je Wegeinheit dE/dx , welcher hauptsächlich durch die Wechselwirkung mit den Elektronen hervorgerufen wird, berücksichtigt werden. Durch diesen Energieverlust ist die Tiefenauflösung des Systems gegeben. Typische Tiefenaufösungen bei RBS-Untersuchungen liegen beispielsweise bei 0,5 – 30 nm [176–178].

Als "Ergebnis" der RBS-Messung erhält man ein sog. Rückstreupektrum. Hier wird die Anzahl der zurückgestreuten Projektile als Funktion der jeweiligen Energie dargestellt. Nach der Messung wird die Anzahl der zurückgestreuten Projektile als Funktion der Kanalnummer dargestellt. Nach einer Kalibrierung erhält man die zugehörigen Energien.

In Abbildung 3.2 ist ein vereinfachtes RBS-Spektrum dargestellt. Hier besteht die zu untersuchende Probe aus einem Substrat sowie einer einkomponentigen Schicht. Das Substrat hat eine hohe Dicke, d.h. die Projektile können das Substrat nicht komplett durchdringen. Bei der Auswertung von RBS-Spektren erfolgt die Tiefenzuordnung aus dem Energieverlust des Projektils auf dem Weg durch die Probe. Die Identifikation der Elemente erfolgt aus der jeweiligen Energielage der Peaks und die jeweilige Konzentration der Elemente aus der Peakhöhe.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die RBS zur Überprüfung der Stöchiometrie der verwendeten Chalkogenidglas-Targetmaterialien sowie der mittels gepulster Laserabscheidung hergestellten dünnen Schichten eingesetzt. Zur Messung werden He^+ -Ionen mit einer Energie von 1,4 MeV verwendet. Der Streuwinkel Θ liegt bei 170°. Die gemessenen RBS-Spektren werden mit Hilfe

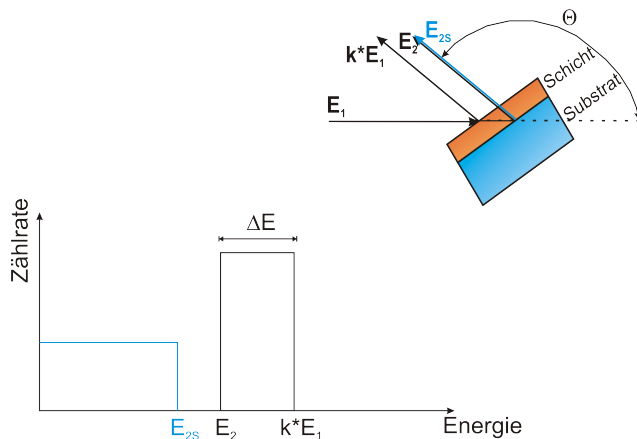


Abbildung 3.2: Darstellung eines vereinfachten RBS-Spektrums.

der Software RUMP bzw. XRUMP ausgewertet und simuliert, um die Zusammensetzung des Targetmaterials sowie der jeweiligen dünnen Schichten zu bestimmen [179, 180].

3.1.4 Oberflächen-Profilometrie

Zur Messung der Schichtdicke der hergestellten Sensorstrukturen wurde als Oberflächen-Profilometrisches Prinzip das sogenannte Tastschnitt- bzw. Stylusverfahren verwendet. Eine Prüfspitze, bestehend aus Diamant (Krümmungsradius $10 \mu m$), wird über die zu messende Oberfläche mit einer konstanten Geschwindigkeit geführt. Alle Unebenheiten werden ab der Größe der Prüfspitze mittels piezoelektrischem Wandler in ein elektrisches Signal umgewandelt. Die Auflagekraft der Prüfspitze muss konstant gehalten werden und kann bis zu $100 mN$ ($10 mg$) eingestellt werden. Voraussetzungen für die Messung der Schichtdicke sind eine Stufe bzw. Kante, eine hinreichende Härte des Probenmaterials sowie eine möglichst ebene Oberfläche [181]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Profilometer der Firma Sloan (Typ: DEKTAK II und DEKTAK 3030) verwendet. Zur Messung der Dicke der mittels gepulster Laserabscheidung hergestellten Schichten diente das DEKTAK II. Zur Herstellung der Trägersubstrate im Reinraum wurde das DEKTAK 3030 verwendet. Zur Messung wurde eine Auflagekraft von $50 mN$ ($5 mg$) eingestellt. In Abbildung 3.3 ist beispielhaft eine profilometrische Messung einer Cd-selektiven Chalkogenidglasschicht mit einem DEKTAK II dargestellt.

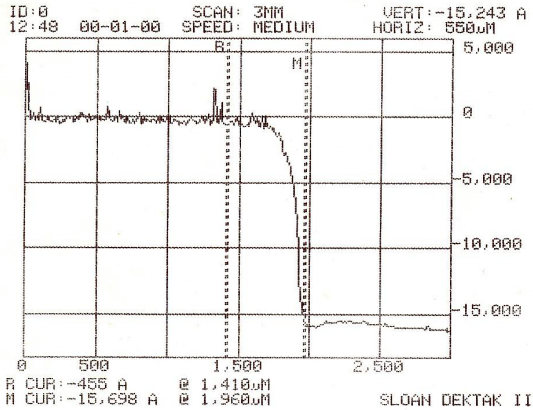


Abbildung 3.3: Exemplarische Schichtdickenmessung einer Cd-selektiven Chalkogenidglasschicht mit einem Oberflächenprofilometer der Firma Sloan (Typ: DEKTAK II, Dicke der Schicht: $1,52 \mu\text{m}$.)

3.2 Elektrochemische Analysetechniken

Die hergestellten Sensorstrukturen (μISE und Sensorarray) werden elektrochemisch mittels ionenselektiver Potentiometrie charakterisiert. Die feld-effektbasierten Sensoren auf der Basis einer EIS-Struktur werden mittels Kapazitäts/Spannungs-(C/U) Messungen sowie im ConCap-Modus (Con-Cap: Constant Capacitance) charakterisiert. Darüber hinaus werden alle hergestellten Sensorschichten mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht. In den folgenden Kapiteln werden die unterschiedlichen verwendeten Methoden näher vorgestellt.

3.2.1 Ionenselektive Potentiometrie

Die elektrochemische Charakterisierung in Bezug auf die Sensoreigenschaften der hergestellten μISE - und Sensorarraystrukturen wird mittels ionenselektiver Potentiometrie durchgeführt. Die ionenselektive Potentiometrie beruht, wie in den Grundlagen in Kapitel 2.1 beschrieben, auf der Messung zwischen einer Potentialdifferenz einer ionenselektiven Elektrode und einer Referenzelektrode. Die Messkette besteht aus der ISE, der Referenzelektrode und dem Messgerät. Die Potential- bzw. Spannungsänderungen in der Messkette sind nur abhängig von der Änderung der ISE an der Grenzfläche zwischen ionenselektiver Membran und Elektrolyt infolge einer Konzentrationsänderung des Elektrolyten. Alle anderen Potentiale der Messkette müssen kon-

stant sein. Die Messung der Potentialänderung erfolgt über eine hochohmige Spannungsmessung, um einen Stromfluss in der Messkette zu vermeiden. Abbildung 3.4 zeigt die schematische Darstellung einer Schaltung zur hochohmigen, belastungsfreien Spannungsmessung. Die Messungen wurden sowohl mit einem Digitalmultimeter der Firma Keithley (Typ: 2700), mit einer 20-Kanal Multiplexerkarte (Typ: 7700) als auch mit einer DAQ-Karte der Firma National Instruments (Typ: 6034E) in Kombination mit einer Anschlussbox (Typ: SCB-68) durchgeführt.

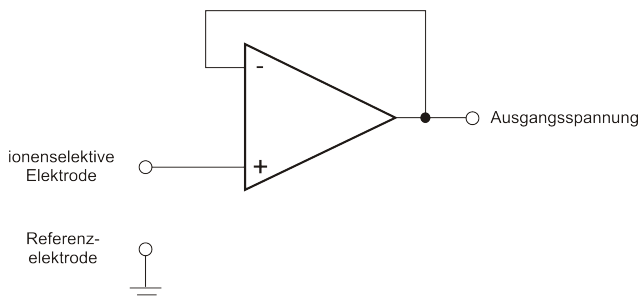


Abbildung 3.4: Elektrisches Schaltbild eines Spannungsfolgers zur hochohmigen Messung (nach [4, 6]).

Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau des potentiometrischen Messplatzes. Der Eingangswiderstand der beiden Messsysteme liegt bei $10\text{ G}\Omega$. Das Digitalmultimeter wird über den sog. GPIB-Bus nach IEEE 488 gesteuert und ausgelesen. Beide Messsysteme werden über eine mittels Labview geschriebene Software ausgelesen und gesteuert. Somit besteht die Möglichkeit, unterschiedliche Parameter wie beispielsweise die Sensitivität sowie die Ansprechzeit des Sensors innerhalb der Software zu ermitteln. An das Messsystem angeschlossen werden die hergestellten μISE - und Sensorarray-Strukturen. Die Messungen erfolgen direkt gegen eine konventionelle Ag/AgCl -Doppelstromschlüssel-Referenzelektrode der Firma Metrohm (Typ: 6.0726.100). Als Innenelektrolyt der Referenzelektrode wird eine $0,1\text{ M KCl}$ -Lösung verwendet; als Aussenlektrolyt dient, um das Diffusionspotential an der Referenzelektrode so klein wie möglich zu halten, eine $0,1\text{ M KNO}_3$ -Lösung. Um externe Störungen auf die Messungen zu vermeiden, wurden alle Messungen in einem lichtundurchlässigen Faraday-Käfig durchgeführt.

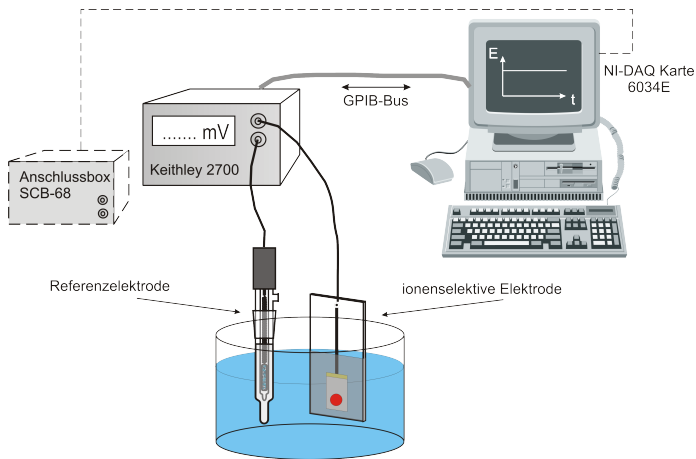


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des potentiometrischen Messplatzes zur elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten μ SE- und Sensorarray-Strukturen.

Für die potentiometrischen Untersuchungen der hergestellten Sensorstrukturen wurden die nachfolgenden Sensoreigenschaften überprüft.

- **Sensitivität:** Die Sensitivität bezeichnet die Empfindlichkeit des Sensors auf das jeweils nachzuweisende primäre Ion. Aus der Kalibrierkurve ($U_{mess} = f(\log(c))$) ergibt die Steigung der Kalibriergeraden den Wert der Sensitivität in mV/Konzentrationsdekade.
- **Selektivität:** Unter Selektivität eines Sensors versteht man die Beschreibung der Reaktion auf das jeweilige primär nachzuweisende Ion und der jeweils möglichen Störionen. Beschrieben wird die Selektivität durch den Selektivitätskoeffizienten K_{ij} . Im Idealfall sollte dieser für Störionen sehr klein sein. Der Selektivitätskoeffizient wurde in dieser Arbeit mit der sog. "fixed interference"-Methode bestimmt. Bei dieser Methode wird eine konstante (Stör-)Ionenkonzentration vorgegeben und eine zweite (Primär-)Ionenkonzentration variiert [40, 41, 182, 183].
- **Ansprechzeit:** Die Ansprechzeit t_{90} eines Sensors ist hier definiert als Zeitintervall ab dem Eintauchen in eine Elektrolytlösung bei der Zeit $t = 0$ s bis 90% des Sättigungswertes des Sensorsignals erreicht sind [184]. Die Ansprechzeit wurde bei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen bestimmt.

- **(Langzeit-)Stabilität:** Als Langzeitstabilität wurde die gemessene Sensitivität des jeweiligen Sensors über die Messtage aufgetragen. Zwischen den einzelnen Messungen wurden die Sensorstrukturen an Luft gelagert. Es zeigt sich somit direkt, nach welcher Zeit die Sensitivität nachlässt. Weiterhin wurden an EIS-Strukturen Untersuchungen in permanentem Kontakt mit Elektrolytlösung durchgeführt.
- **Untere Nachweisgrenze:** Die Ermittlung der unteren Nachweisgrenze des Sensors wurde nach den IUPAC-Regularien durchgeführt. Man startet mit sehr verdünnten Lösungen und erhöht die Konzentration bis man ausreichend Messpunkte im linearen Bereich der Elektrode gemessen hat. Legt man nun eine Tangente an den linearen Bereich und an den Bereich bei sehr verdünnten Lösungen, so ergibt der Schnittpunkt beider Tangenten die untere Nachweisgrenze.
- **Hysteresese:** Als Hysteresese wird hier die Änderung des Messsignals nach einer zyklischen Messung bezeichnet. Beispielsweise wird zunächst von niedriger Konzentration zu hoher Ionenkonzentration in der Messlösung gemessen und dann in umgekehrter Reihenfolge zurück. Die Änderung des Messsignals im jeweiligen Messpunkt ist die Hysteresese, die im Idealfall sehr klein ist.
- **Drift:** Als Drift bezeichnet man die Veränderung des Messsignals während eines Messzyklus. Weiterhin wird als Langzeitdrift die Potentialverschiebung bei unterschiedlichen Kalibrierungen bezeichnet.
- **pH-Bereich:** Der pH-Bereich des Sensors zeigt, inwieweit das Sensorsignal unabhängig auf Änderungen des pH-Werts reagiert. Bei der Messung wird eine fixe Konzentration an (Primär-)Ionen für den jeweiligen Sensor vorgegeben und der pH-Wert als Parameter variiert.

Ein Protokoll zur Herstellung der Messlösungen findet sich im Anhang.

3.2.2 Kapazitäts/Spannungs- und ConCap-Messungen

Die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten EIS-Strukturen erfolgt mit einem elektrochemischen Mess- und Charakterisierungs-System der Firma Zahner Elektrik (Typ: IM6e). Mit Hilfe dieses Messsystems werden Kapazitäts-Spannungs-(C/U) Messungen sowie Messungen der Spannung bei konstanter Kapazität (constant capacitance: ConCap) zur Sensorcharakterisierung durchgeführt. Der Versuchsaufbau und das Messprinzip sind in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt.

Der jeweilige EIS-Sensor wird vor der Messung in eine Plexiglaszelle eingelegt und verschraubt. Auf der Elektrolytseite wird der Sensor durch einen O-Ring gedichtet. Die elektrische Kontaktierung des EIS-Sensors erfolgt auf der Sensorseite durch den Elektrolyten und eine konventionelle

Widerstand angesehen, der mit der Sensorstruktur als Kapazität in Reihe geschaltet ist. Bei der Beschreibung einer realen Sensorstruktur müsste zusätzlich zur Sensorkapazität ein ohmscher Widerstand parallel geschaltet werden, da real schon bei sehr kleinen Messspannungen geringe Leckströme auftreten. Im Vergleich zum kapazitiven Anteil der Sensorstruktur ist dieser allerdings sehr gering und kann somit vernachlässigt werden. Somit gilt für die resultierende Impedanz mit $\omega = 2\pi f$ Gleichung 3.5.

$$\underline{Z} = R + (j\omega C)^{-1} \quad (3.5)$$

Zur Vermeidung von Einflüssen durch Licht oder andere Störquellen wurden alle Messungen in einem lichtdichten Faradaykäfig durchgeführt. Bei dem verwendeten Messsystem der Firma Zahner Elektrik (Typ: IM6e) lässt sich ein Frequenzbereich von 0,1 *mHz* bis 1 *MHz* wählen. Die Vorspannung der Messanordnung U_{Bias} lässt dich im Bereich zwischen -8 V und $+8\text{ V}$ einstellen. Die Wechselspannungsamplitude kann zwischen 1 *mV* und 100 *mV* variiert werden.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde eine Wechselspannungsamplitude von 20 *mV* und eine Messfrequenz von 150 *Hz* verwendet. Die optimale Messfrequenz wurde experimentell bestimmt. Der Wert der Gleichspannung U_{Bias} wird für den jeweiligen Fall im Bereich der Anreicherung und Verarmung der C/U-Kurven bestimmt. Diese Spannung, gerade im Verarmungsfall, wird durch den Wert der Flachbandspannung U_{FB} der jeweiligen Sensorstruktur beeinflusst. Die Änderung der Schwermetallionenkonzentration im Elektrolyten führt zu einer Beeinflussung der Flachbandspannung U_{FB} . Diese Änderung wird als horizontale Verschiebung der C/U-Kurve entlang der Spannungachse messbar. Die quantitative Auswertung dieser Verschiebung erfolgt im linearen Bereich der C/U-Kurven bei einem festen Kapazitätswert. Dieser Wert entspricht etwa 60% der Maximalkapazität C_{max} im Anreicherungsbereich. Durch die Auftragung der Spannungswerte als Funktion der Ionenkonzentration im Elektrolyten erhält man die Kalibrierkurve des Sensors. Der aus der C/U-Kurve abzulesende Wert für C_{max} und die Form der C/U-Kurve geben Informationen über die Stabilität des Sensors gegenüber dem Elektrolyten. Die Verschiebung der C/U-Kurve in Abhängigkeit von der Konzentration sowie die Kalibrierkurve sind in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt.

Zur Untersuchung der Ansprechzeit bzw. der Drift des Sensors ist eine dynamische Messung notwendig. Die Bestimmung der Parameter kann hier im sog. ConCap-Modus durchgeführt werden [185]. Bei diesem Verfahren wird ein definierter Kapazitätswert (60% von C_{max}) vorgegeben. Bei der Messung wird der Spannungswert als Funktion der Zeit angezeigt, die benötigt wird, um den Wert der zuvor definierten Kapazität mit einem Regelkreis einzuregeln. Durch Auftragen der Spannungswerte als Funktion der Ionenkonzentration erhält man auch hier die Kalibrierkurve. Allerdings lassen sich die jeweiligen Sensorparameter mit Hilfe des ConCap-Modus schneller und übersichtlicher

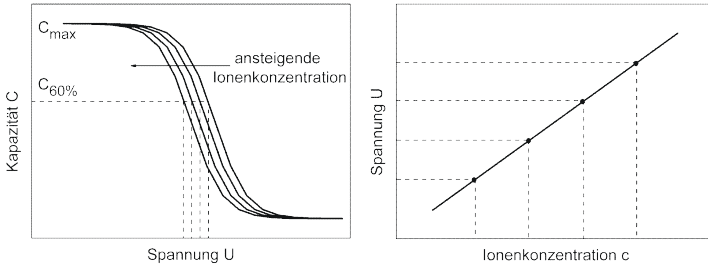


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Verschiebung der C/U -Kurve in Abhängigkeit der Ionenkonzentration (links) sowie der korrespondierenden Kalibrierkurve (rechts).

bestimmen. Zur Überprüfung der Langzeitstabilität der Sensormembranen sind allerdings zusätzlich die C/U -Kurven notwendig. Eine typische ConCap-Messung mit resultierender Kalibrierkurve ist schematisch in Abbildung 3.8 gezeigt. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt in einem Konzentrationsbereich von $Cd(NO_3)_2$ zwischen $1 \cdot 10^{-6} M$ und $1 \cdot 10^{-2} M$ gegenüber einer konventionellen Doppelstromschlüssel $Ag/AgCl$ -Referenzelektrode (Innenelektrolyt: $0,1 M$ KCl , Aussenlektrolyt: $0,1 M$ KNO_3). Als Hintergrundlösung dient $1 \cdot 10^{-3} M$ HNO_3 -Lösung in Kombination mit $0,1 M$ KNO_3 .

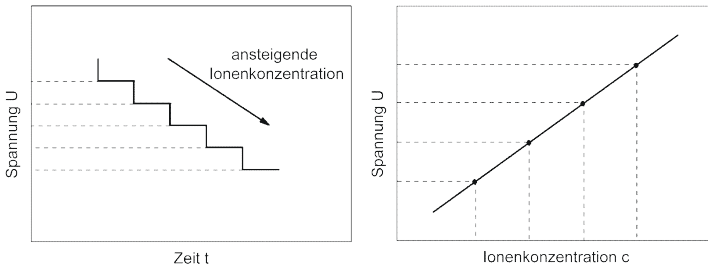


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung einer ConCap-Messung (links) mit korrespondierender Kalibrierkurve (rechts).

3.2.3 Messungen an alternativen Feldeffektsystemen

Zusätzlich zur kapazitiven EIS-Struktur werden im Rahmen dieser Arbeit LAPS- sowie ISFET-Strukturen verwendet, um die Schwermetallanalytik in Flüssigkeiten mit dünnen Chalkogenidglasschichten mit diesen alternativen Feldeffektsystemen zu überprüfen. Das Auslesen des Messsignals der LAPS- und ISFET-Strukturen wird im Folgenden vorgestellt.

Lichtadressierbarer potentiometrischer Sensor (LAPS):

Für die Untersuchungen mit dem LAPS-System wird in dieser Arbeit ein im Rahmen eines Kooperationsprojektes entwickeltes neuartiges 16-fach LAPS auf Chipkartenbasis verwendet. Die Beleuchtungseinheit besteht hier aus einer 16er IR-LED-Matrix, die eine gesamt Chipgröße von $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ ausleuchten kann. Der Sensorchip mit einer Gesamtgröße von $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ wird mit einer Chipkarte von der Größe einer konventionellen Bank- bzw. Kreditkarte, kombiniert [186–189]. Die jeweilige Chipkarte wird an der jeweiligen Position des Sensorchips ausgefräst. Das LAPS-Chipkartensystem ermöglicht somit den einfachen Austausch des Messchips in der Messanordnung. Durch die IR-LED-Matrix lassen sich auf dem Messchip 16 Messpunkte adressieren. Die Modulationsfrequenz der IR-LEDs ($\lambda = 850\text{ nm}$) liegt bei 1 kHz . Zur Bestimmung des Arbeitspunktes werden zunächst Photostrom/Spannungskurven (I_{Photo}/U) individuell für jede IR-LED im Spannungsbereich (U_{DC}) zwischen $-1,5\text{ V}$ und $0,4\text{ V}$ aufgezeichnet. Abbildung 3.9 zeigt die schematische Darstellung der Messanordnung für eine IR-LED.

Nach der Ermittlung des Arbeitspunktes der jeweiligen IR-LED wird das Messsystem im sog. "constant current (CC)"-Modus betrieben [190]. In dieser Betriebsart wird im LAPS-Messsystem der Photostrom konstant gehalten und die Gatespannung nachgeregelt. Die Änderung des Oberflächenpotentials (infolge einer Konzentrationsänderung in der Lösung) ist somit direkt proportional zur Regeldifferenz, um den Photostrom auf den vorgegebenen konstanten Wert einzuregeln.

Der LAPS-Chip wird nur teilweise mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglas beschichtet. Somit sind 8 IR-LED unter dem Bereich der Chalkogenidglasschicht. Die restlichen 8 IR-LED beleuchten eine pH-sensitive Ta_2O_5 -Schicht mit direktem Kontakt zum Elektrolyten. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt in einem Konzentrationsbereich von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ zwischen $1 \cdot 10^{-8}\text{ M}$ und $1 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ gegenüber einer konventionellen Doppelstromschlüssel Ag/AgCl -Referenzelektrode (Innenelektrolyt: $0,1\text{ M KCl}$, Aussen-elektrolyt: $0,1\text{ M KNO}_3$). Als Hintergrundlösung dient $1 \cdot 10^{-3}\text{ M HNO}_3$ -Lösung.

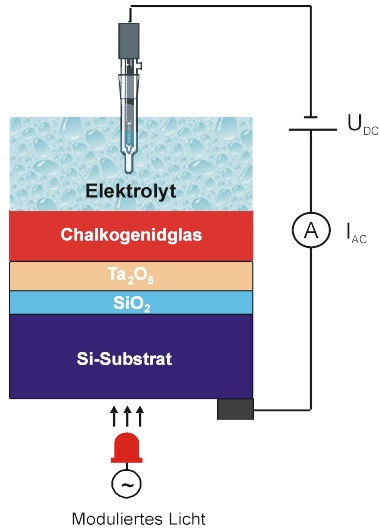


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Untersuchung der LAPS-Struktur.

Ionensensitiver Feldeffekttransistor (ISFET):

Nach der Abscheidung der Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht mittels PLD-Prozess auf die ISFET-Strukturen sowie der elektrischen Kontaktierung und Verkapselung kann mit der elektrochemischen Charakterisierung begonnen werden. Das Auslesen des Messsignals der ISFETs erfolgt im sog. "constant charge"-Modus. Die Drain/Source Spannung (U_{DS}) wird auf einen konstanten Wert von 500 mV eingestellt. Der Drain/Source Strom (I_{DS}) wird auf $100\text{ }\mu\text{A}$ eingestellt. Infolge einer Änderung der Ionenkonzentration im Elektrolyten ändert sich die Schwellenspannung (U_{Th}) des ISFET. Um U_{DS} und I_{DS} weiterhin konstant zu halten, wird die Gate-Spannung (U_G) über eine Feedback-Schaltung geregelt. Die Änderungen von U_G sind proportional und vorzeichenverkehrt zu den Änderungen an der Grenzfläche zwischen Sensormembran und Elektrolyten [76, 189, 191]. Abbildung 3.10 zeigt die schematische Darstellung zum Auslesen des Messsignals im "constant charge"-Modus. Das in der Abbildung gezeigte Polymer dient der Verkapselung des ISFET gegenüber korrosiven Einflüssen des Messmediums. Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgen in einem Konzentrationsbereich von $Cd(NO_3)_2$ zwischen $1 \cdot 10^{-8}\text{ M}$ und $1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ gegenüber einer konventionellen Doppelstromschlüssel $Ag/AgCl$ -Referenzelektrode (Innenelektrolyt: $0,1\text{ M KCl}$, Aussenelektrolyt: $0,1\text{ M KNO}_3$). Als Hintergrundlösung dient $1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$

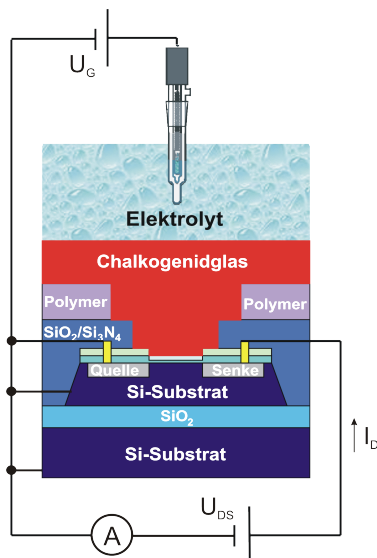


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Untersuchung des ISFET auf der Basis der BESOI-Technologie im "constant charge"-Modus.

HNO₃-Lösung.

3.2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Zur Validierung des Impedanzverhaltens der hergestellten Sensorstrukturen wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie verwendet. Die Grundlagen zu dieser Technik sind ausführlich in Kapitel 2.3 beschrieben. Die Messung wird, wie bei der Kapazitäts-/ConCap-Messung, mit dem Messsystem der Firma Zahner Elektrik (Typ: IM6e) durchgeführt. Um Störeinflüsse zu vermeiden, werden alle Messungen in einem lichtdichten Faradaykäfig durchgeführt. Die Software des Messsystems (Thales) wird einerseits für die eigentliche Messung und andererseits zum Aufbau und zur Simulation eines elektrischen Ersatzschaltbildes (Sim) für die Messkette mit den jeweiligen Sensorstrukturen verwendet [192]. Zusätzlich wird im Rahmen dieser Arbeit für die Auswertung der Impedanzdaten die Software Zview der Firma Scribner verwendet.

Die Messungen wurden in einem Frequenzbereich zwischen $0,1\text{ Hz}$ bis 1 MHz durchgeführt. Als Wechselspannungsamplitude wurde eine Spannung von 20 mV verwendet. Zur Impedanzmessung an den μISE -Strukturen wurde

eine Bias-Spannung von 0 V verwendet. Bei der Impedanzmessung der EIS-Strukturen wurde je nach Anwendungsfall im Halbleiter (Anreicherung, Verarmung oder Inversion) eine Bias-Spannung im Bereich von -2 V bis $+1\text{ V}$ verwendet (die schematische Messanordnung zur Kapazitäts- bzw. Impedanzmessung ist in Abbildung 3.6 dargestellt).

Die Messungen erfolgten gegen eine konventionelle Referenzelektrode der Firma Metrohm (Typ: 6.0733.100). Als Innenelektrolyt der Referenzelektrode wurde 0,1 M KCl verwendet. Als Messlösung wurde für Standardmessungen 0,1 M KNO_3 in Kombination mit 10^{-3} M HNO_3 verwendet. Diese Lösung gilt als "Basislösung" für alle Messungen und dient der Fixierung der Ionenstärke (mit KNO_3) und der Einstellung des pH-Wertes der Lösung auf pH 3 (mit HNO_3). Weiterhin wurden Messungen mit Schwermetallionen im linearen Arbeitsbereich der jeweiligen Sensorstrukturen durchgeführt (üblicherweise im Bereich 10^{-6} M bis 10^{-2} M). Zur Auswertung der gemessenen Impedanzen wurden sowohl Bode- als auch Nyquist-Diagramme verwendet. Als Beispiel für ein Sensormembransystem wurde hier das Cadmium-selektive Chalkogenidglasmaterial $CdSAgIAs_2S_3$ verwendet. Zusätzlich wurde für dieses Materialsystem ein elektrisches Ersatzschaltbild zur Nachbildung der unterschiedlichen Komponenten der Messkette und zum besseren Verständnis der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt aufgestellt und mit den durchgeführten Impedanzmessungen verglichen.

3.3 Sensorherstellung

In den folgenden Kapiteln wird die Herstellung der unterschiedlichen Sensorsubstrate unter Zuhilfenahme der Siliziumtechnologie beschrieben. Die einzelnen Prozessschritte für die Herstellung der μ ISE-, Sensorarray- und EIS-Strukturen werden über die Bearbeitung der Siliziumwafer von der thermischen Oxidation, über photolithographische Prozesse bis hin zum fertig verkapselten Sensorchip vorgestellt. Als Kernprozess dieser Arbeit dient die gepulste Laserabscheidung zur Herstellung der Sensormembranen auf den unterschiedlichen Silizium-Strukturen. Am Ende des Kapitels wird eine zusammenfassende Gegenüberstellung der einzelnen Sensorstrukturen dargestellt.

3.3.1 Maskendesign

Für die photolithographischen Prozesse, welche in Kapitel 3.3.2.2 näher beschrieben sind, werden spezielle Masken benötigt, um einen definierten Strukturübertrag zu gewährleisten. Das Layout der jeweiligen Maskenstruktur wurde mit der Software AutoCAD erstellt. Als Grundlage für die Masken dient eine Quarzglasplatte ($15\text{ cm} \times 15\text{ cm}$), die mit einem Photolack beschichtet wird. Ein Elektronenstrahl "schreibt" die jeweiligen Strukturen in den Photolack. Nach unterschiedlichen Prozessschritten erhält man eine Quarzglasplatte mit einer Metallschicht aus Chrom, in die die Strukturen des jeweiligen Layouts übertragen werden. Zur Herstellung der μ ISE-Strukturen wurde eine Maske für einen positiven Lithographieprozess erstellt. Hier hat die jeweilige Elektrode einen Durchmesser von 5 mm mit einer Chipgröße von $10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$. Zur Herstellung der Sensorarraystrukturen wurden drei Masken erstellt. Um einen modularen Aufbau zu realisieren, wurde auf der ersten Maske das Design für die Elektrodenstrukturen erstellt. Da mit der, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, PLD-Anlage homogene Schichten in einem Bereich von etwa $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ prozessiert werden können, wurde diese Größe für die Sensorarray-Chips gewählt. Die Konzeption des Sensorarrays erfolgt weiterhin als "Eintauchversion", die eine direkte Messung ohne zusätzliche Messzelle in der Flüssigkeit ermöglicht. Daher werden die elektrischen Anschlüsse (Bondpads) auf eine Seite verlegt. Für unterschiedliche Experimente wird der Elektroden Durchmesser von 2 mm bzw. 1 mm variiert. Mit Hilfe dieser Maske kann ein Ätzschritt und die Abscheidung der Metallisierung durchgeführt werden. Die zweite Maske beinhaltet das Layout für Temperatursensoren, welche auf der Basis eines Widerstandsthermometers (Pt) funktionieren. Auch hier dient die Maske zur Tiefenätzung und zur Abscheidung der Metallisierung. Im letzten Schritt werden die Elektrodenstrukturen und die Bondpads zur elektrischen Kontaktierung der Sensorchips durch die hergestellte Passivierungsschicht geöffnet. Die drei unterschiedlichen photolithographischen Masken sind beispielhaft in Abbildung 3.11 (oben) gezeigt.

Das gesamte Sensorarray ist in Abbildung 3.11 (unten) zu sehen. Die einzelnen Herstellungsschritte werden im Folgenden näher beschrieben. Am Ende des Kapitels erfolgt eine zusammenfassende Gegenüberstellung der hergestellten Sensorstrukturen.

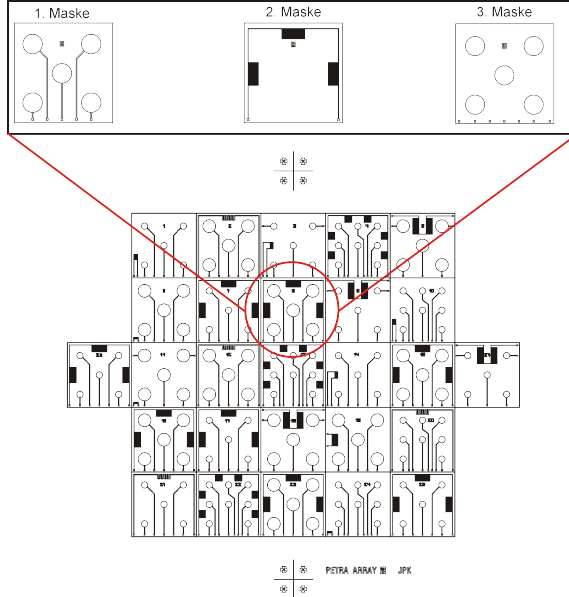


Abbildung 3.11: Beispielhafte Darstellung der drei einzelnen Maskenschritte (oben) zur Herstellung der Sensorarraystrukturen und Gesamtansicht des Sensorarrays (unten).

3.3.2 Herstellung der Trägersubstrate

Zur Herstellung der μ ISE-, μ ISE-Sensorarray- und EIS-Strukturen wurden 3" Wafer der Firma Topsil-Aurel sowie der Firma Si-Mat verwendet. Eine Übersicht der jeweiligen Spezifikationen der verwendeten Wafer befindet sich in Tabelle 3.1. Für die μ ISE- bzw. Sensorarraystrukturen dient Silizium als Trägermaterial. Daher ist hier der hohe spezifische Widerstand von $>1000 \Omega\text{cm}$ als einziger Parameter von Interesse. Zur Vorbehandlung der Wafer wurden die Wafer 60 s in Ammoniumfluorid-Ätzlösung (AF-91-09-HF, Riedel de Häen) eingetaucht, um Verunreinigungen sowie eine natürliche Oxidschicht an der Oberfläche zu entfernen. Im Anschluss folgt ein 5-minütiges Spülen in einer Reinstwasserkaskade. Zum Abschluss wird der Wafer mittels

Stickstoff trockengeblasen.

Tabelle 3.1: Spezifikation der verwendeten Siliziumwafer zur Herstellung der μ ISE-, μ ISE-Sensorarray- und EIS-Strukturen.

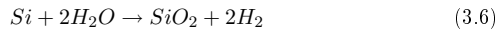
Sensorstruktur:	μ ISE/Sensorarray	EIS, LAPS
Hersteller:	Topsil-Aurel	Si-Mat
Durchmesser:	3"/76,2 mm	3"/76,2 mm
Herstellung:	FZ-Verfahren	CZ-Verfahren
Dotierung:	p-dotiert mit Bor	p-dotiert mit Bor
Orientierung:	< 100 >	< 100 >
Dicke:	381 \pm 25 μ m	356-406 μ m
Spezifischer Widerstand:	>1000 Ω cm	1-10 Ω cm

Zur Vorbehandlung der p-dotierten Wafer (spez. Widerstand: 1-10 Ω cm) für die Prozessierung der EIS- bzw. LAPS-Strukturen wurde eine sog. RCA-Reinigung (RCA: Radio Corporation of America) durchgeführt. Die RCA-Reinigung wurde 1965 von Werner Kern entwickelt und dient der Entfernung von organischen- und ionischen Verschmutzungen sowie der Entfernung des natürlichen Oberflächenoxids [193, 194]. Das Prozess-Protokoll zur RCA-Reinigung befindet sich im Anhang. Nach der RCA-Reinigung wird der Wafer zusätzlich im "Rinser dryer" der Firma Semitool getrocknet.

3.3.2.1 Thermische Oxidation

Zur Herstellung einer elektrischen Isolationsschicht werden in dieser Arbeit sowohl die thermische Nass- als auch die thermische Trockenoxidation verwendet. Beide Oxide werden mit einem Oxidationsofen der Firma Tempress hergestellt. Das Verhältnis zwischen der Dicke des Siliziums (d_{Si}) und der Dicke der Oxidschicht (d_{ox}) liegt bei 0,46 ($d_{Si}/d_{ox} = 0,46$). D.h. bei einer 1 μ m dicken Oxidschicht werden 460 nm Silizium verbraucht.

Für die Herstellung der μ ISE- sowie Sensorarraystrukturen wird die thermische Nassoxidation verwendet [193, 194]. Die Generierung des Siliziumdioxid (SiO_2) verläuft nach Gleichung 3.6.



Der Vorteil der Nassoxidation liegt bei der Herstellung dicker Oxidschichten ($\sim 1 \mu$ m), welche gerade für den Einsatz von vergrabenen Strukturen für planare Sensoroberflächen zum Einsatz kommen. Allerdings ist hier die Qualität des Oxids schlechter als bei der Trockenoxidation. Der Prozess wird bei einer Temperatur von 1100 °C und einer Oxidationsrate von 610 nm/h durchgeführt. Die Dicke der erzeugten Schicht liegt bei 500 nm.

Zur Herstellung von hochwertigen Oxiden, beispielsweise für die Gate-Region

eines Transistors, kommt die thermische Trockenoxidation zum Einsatz [193, 194]. Für die hergestellten EIS-Strukturen werden als Feldeffektsensor Oxide mittels Trockenoxidation generiert. Die Herstellung des Trockenoxids verläuft nach Gleichung 3.7.



Der Prozess wird bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Oxidationsrate von 110 nm/h durchgeführt. Mit den verwendeten Prozessparametern wurde für die EIS-Strukturen eine Oxiddicke von 25 nm hergestellt. Die Prozessdauer des gesamten Oxidationsprozesses inkl. Ein- und Ausfahren der Wafer liegt bei etwa 4 Stunden.

3.3.2.2 Strukturierung mittels Photolithographie

Die Strukturierung der μISE - und Sensorarraystrukturen wird mittels photolithographischer Prozesse durchgeführt. Der Strukturübertrag erfolgt über einen Photolack. Dieser Photolack wird mittels "spin-coating"-Verfahren auf den Wafer aufgetragen. Als Haftvermittler zwischen Waferoberfläche und Photolack wird Hexamethyldisiloxan (HMDS) verwendet. Im Anschluss daran wird der Photolack (AZ 5214, Clariant) bei 4000 min^{-1} auf den Wafer aufgeschleudert. Mit den verwendeten Parametern ergibt sich eine Dicke des Photolacks von $1,4\text{ }\mu\text{m}$. Nach einem Trocknungsprozess kann der Photolack über die jeweilige Maske, welche die zu übertragende Struktur enthält, belichtet werden.

Zur Belichtung wurde ein Kontaktbelichter der Firma Süss Microtech (Typ: MA 6) mit einer Hg-Dampflampe ($\lambda = 365\text{ nm}$) verwendet. Die Wafer werden direkt durch die Maske im Verhältnis 1:1 belichtet. Die Maske wird bei der Belichtung mit einer definierten Kraft an den Wafer gepresst ("hard contact"-Modus), um Abbildungsfehler so gering wie möglich zu halten. Die Belichtungszeit liegt bei 6 s . Nach dem Belichtungsprozess kann der Wafer direkt entwickelt werden. Die Entwicklung der einzelnen Sensorstrukturen wurde mit dem Entwickler der Firma Clariant (Typ: AZ 326 MIF) durchgeführt. Nach der Entwicklung des Photolacks können die jeweiligen Metallschichten aufgebracht werden. Nach der Metallisierung wird ein sog. "lift-off"-Prozess durchgeführt, bei dem der übrige Photolack mit unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln (z.B. Aceton) entfernt wird.

Die Fabrikationsschritte zur Herstellung der μISE -Strukturen werden schematisch in Abbildung 3.12 gezeigt.

Bei der Herstellung der Sensorarraystrukturen werden mehrere Maskenschritte verwendet. Wichtig hierbei ist die richtige Justierung der neuen Maske auf der Vorherigen. Bei dem jeweils letzten Maskenschritt zur Öffnung der Passivierungsschicht bei den Sensorarraystrukturen wurde zusätzlich ein sog. Umkehrprozess (image reversal process) durchgeführt, um ein schärferes Kantenbild zu erreichen. Die Beschreibung des Prozesses befindet sich im

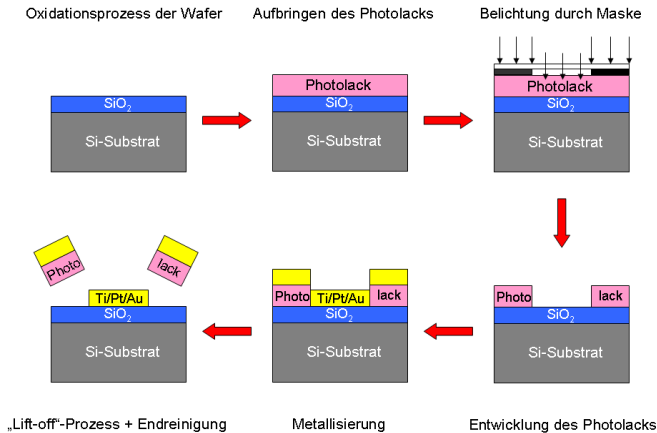


Abbildung 3.12: Schritte zur Herstellung der μ ISE-Strukturen mittels photolithographischem Prozess.

Prozessprotokoll im Anhang.

Zur Herstellung der EIS- bzw. der LAPS-Strukturen sind keine photolithographischen Schritte notwendig.

3.3.2.3 Metallisierung

Die elektrischen Kontakte werden in dieser Arbeit mittels Elektronenstrahlverdampfer auf die Wafer aufgebracht. Bei der Elektronenstrahlverdampfung wird ein Elektronenstrahl (z.B. 6 kW Leistung) auf das zu verdampfende Material fokussiert. Durch den hohen Energieeintrag verdampft das Material. Der Prozess findet im Vakuum bei einem Prozessdruck im Bereich von 10^{-6} mbar statt. Die verdampften Teilchen haben eine hohe mittlere freie Weglänge und können sich so auf dem Wafer niederschlagen [193, 194]. Für die bessere homogene Verteilung auf dem Wafer rotieren diese während des Prozesses. Zur Herstellung der Schichten wurde eine Anlage der Firma Leybold Vacuum (Typ: L560) sowie der Firma Pfeiffer Vacuum (Typ: PLS 500) verwendet. Für die μ ISE- und Sensorarraystrukturen wurde ein 3-Schichtsystem bestehend aus Titan (Ti) als Haftvermittler, Platin (Pt) als Diffusionsbarriere und Gold (Au) als elektrischer Kontakt verwendet. Zur Herstellung der Temperatursensoren für das Sensorarray (Maskenschritt 2) wurde ein Schichtsystem aus Ti und Pt mittels Elektronenstrahlverdampfer

aufgebracht.

Bei den EIS-Strukturen dient eine Schicht mit einer Schichtdicke von 200 nm aus Aluminium (Al) als elektrischer Rückseitenkontakt. Nach dem Aufbringen der Aluminium-Schicht wurden die jeweiligen Wafer 10 min. unterhalb der eutektischen Temperatur bei 400 °C im RTP-Ofen (RTP: Rapid Thermal Processing) der Firma AET Addax unter N₂-Atmosphäre getempert [193, 195]. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht der verwendeten Materialien zur elektrischen Kontaktierung mit den jeweiligen Schichtdicken.

Tabelle 3.2: Übersicht über die verwendeten Materialien zur elektrischen Kontaktierung.

Sensor-Struktur:	μ ISE	Sensorarray	Temp.-Sensor	EIS, LAPS
Ti:	30 nm	15 nm	15 nm	-
Pt:	60 nm	30 nm	200 nm	-
Au:	250 nm	200 nm	-	-
Al (Rückseite):	-	-	-	300 nm

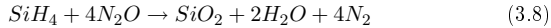
3.3.2.4 Passivierung auf Waferebene

Für elektrochemische Sensoren für den Nachweis von Ionen in Flüssigkeiten besteht unter anderem das Problem der Passivierung bzw. Verkapselung. Gerade bei der Herstellung von miniaturisierten Sensoren auf Halbleiterbasis ist diese Thematik von hoher Wichtigkeit. Wünschenswert ist hier eine direkte Passivierung auf Waferebene, die kompatibel zur verwendeten Siliziumtechnologie aufgebracht werden kann. Eine Möglichkeit eine solche Passivierung aufzubringen, bieten organische Materialien wie beispielsweise Polyimid- oder Epoxid-Materialien [196, 197]. Jedoch ist hier die Verwendung in Flüssigkeiten mit hoher Ionenkonzentration bei einer Standard-Prozessführung nur sehr begrenzt möglich. Eine Alternative bieten deshalb anorganische Schichten wie z.B. abgeschiedene SiO₂- oder Si₃N₄-Schichten. In Kombination mit vergrabenen Leiterbahnen zur Planarisierung der Sensoroberfläche können solche Systeme zur Passivierung eingesetzt werden [198–201]. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit sog. ONO-Schichten (ONO: Oxid-Nitrid-Oxid) bestehend aus SiO₂ : Si₃N₄ : SiO₂ in Kombination mit vergrabenen Leiterbahnen (Ti : Pt : Au) zur Passivierung der hergestellten Sensorarray-Strukturen eingesetzt.

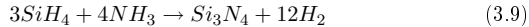
Die Herstellung der Passivierungsschichten erfolgt mittels chemischer Abscheidung aus der Gasphase mit Hilfe des CVD (Chemical Vapor Deposition)-Verfahrens [193, 194]. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der dünnen Schichten bei Temperaturen zwischen 600 °C und 1000 °C, bei der eine Reaktion oder ein Zerfall eines Gasgemisches auf der Oberfläche des Wafers ein Aufwachsen einer Schicht zur Folge hat. Um die Temperatur während des Abscheidungs Vorgangs senken zu können (z.B. bei Anwesenheit von niedrig

schmelzenden Metallschichten), bedient man sich der sog. plasmaunterstützten Gasphasenabscheidung PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Hier liefert ein Plasma die für den Zerfall notwendige Energie. Ein solches Plasma entsteht, wenn das Reaktionsgemisch in einem Parallelplattenreaktor durch eine hochfrequente Spannung mit einer Frequenz von 13,56 MHz ionisiert wird.

Die Anzahl der durch Stoß ionisierten Atome und Moleküle erhöht sich laminarartig und es zündet schließlich die Plasmaentladung. Die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Passivierungsschichten auf der Basis eines ONO-Systems erfolgte in einem Parallelplattenreaktor der Firma Oxford Plasma Technology. Zur Erzeugung der SiO_2 -Schichten wird in dem evakuierten Reaktor Monosilan (SiH_4) in Verbindung mit einem Trägergas (N_2) zugeführt. Durch die Anregung des Plasmas reagieren die Stoffe nach Gleichung 3.8.



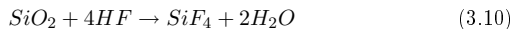
Die Herstellung der Si_3N_4 -Schicht erfolgte mit den Reaktionsgasen Monosilan (SiH_4) und Ammoniak (NH_3). Als Trägergas dient auch hier N_2 . Die Reaktion erfolgt, wieder angeregt durch das Plasma, nach Gleichung 3.9.



Die Herstellung der jeweiligen Schichten erfolgte bei einer Prozesstemperatur von 300 °C. Die weiteren Prozessparameter sind im Anhang näher erläutert. Die Gesamtdicke des Schichtsystems liegt bei 800 nm.

3.3.2.5 Ätzverfahren

Zur Herstellung der verwendeten Sensorarraystrukturen wurden sowohl nasschemische Ätzverfahren als auch plasmaunterstützte Ätzverfahren verwendet. Die Ätzung der Gräben zur Realisierung der vergrabenen Leiterbahnen wurde mittels nasschemischem Prozess durchgeführt [193, 202, 203]. Zum Ätzen dient eine unverdünnte Ammoniumfluorid-Ätzlösung der Firma Clariant (Typ: AF-91-09-HF). Der Prozess findet in einem Teflonbehälter bei Raumtemperatur in einem Ultraschallbad statt. Der Ätzvorgang verläuft isotrop, d.h. gleichmässig in alle Richtungen. In SiO_2 ergibt sich eine Ätzrate von $\sim 75 \text{ nm/min}$. Die Reaktion zum Ätzen des SiO_2 zeigt Gleichung 3.10.



Als plasmaunterstütztes Ätzverfahren wurde das sog. reaktive Ionenätzen (RIE: Reactive Ion Etching) zum Öffnen der Elektrodenstrukturen bzw. Bondpads in der Passivierungsschicht eingesetzt. Der Ätzprozess wurde in einer RIE-Anlage der Firma Oxford Plasma Technology durchgeführt. Kernstück der Anlage ist ein Parallelplattenreaktor, in dem einzelne Wafer eingebracht werden können. Hier lässt sich bei einem Druck von $< 10^{-2} \text{ mbar}$

zwischen zwei Platten (Anode und Kathode) eine Gasentladung zünden. Zwischen Anode und Kathode wird ein hochfrequentes Wechselfeld mit einer Frequenz von $13,56\text{ MHz}$ angelegt. Der Wafer liegt auf der mit Wechselspannung beaufschlagten Kathode. Die positiven Ionen im Plasma können dem angelegten Wechselfeld nicht mehr folgen, werden aber infolge der Bias-Spannung (von bis zu -1 kV) in Richtung des Wafers beschleunigt. Der Ätzvorgang kann somit physikalisch oder auch chemisch ablaufen. Zur Strukturierung wird eine Photolackmaskierung verwendet. Um den Ätzprozess der ONO-Passivierungsschicht durchzuführen, werden drei Ätzschritte verwendet: Im ersten Schritt werden Photolackreste auf den geöffneten Strukturen mittels O_2 -Plasma entfernt. Der nächste Schritt beinhaltet den eigentlichen Ätzvorgang des $SiO_2 : Si_3N_4 : SiO_2$ -Schichtsystems. Als Prozessgas dient hier ein Gemisch aus CHF_3 und CF_4 . Mit den verwendeten Prozessparametern lässt sich eine Ätzrate von $\sim 100\text{ nm/min}$ bestimmen. Im letzten Schritt wird die Photolackmaske mittels O_2 -Plasma komplett entfernt. Zur Überprüfung der jeweiligen Ätzschritte wird eine "Online"-Messung mit einem Laser-Interferometer durchgeführt.

Nach erfolgreichem Ätzprozess wird der Wafer zum Schutz erneut belackt und dann mit einer Hochgeschwindigkeits-Wafersäge in die einzelnen Chips aufgetrennt. Der Schutzlack wird mittels Lösungsmittel (Aceton+Propanol) nach der Vereinzelung der Chips entfernt. Nach ausgiebiger Reinigung kann nun die Herstellung der Sensormembranen mittels gepulster Laserabscheidung erfolgen.

3.3.3 Gepulste Laserabscheidung

Die Schwierigkeit bei der Miniaturisierung von elektrochemischen Sensoren liegt in der Herstellung bzw. Abscheidung der entsprechenden Sensormembranen. Einen Ansatz, solche Sensormembranen als dünne Schicht auf einem Siliziumsubstrat abzuscheiden, bietet die eingangs beschriebene (siehe Kapitel 2.4.2) gepulste Laserabscheidung (PLD: Pulsed Laser Deposition) [204–210]. Bei Festkörpersensormembranen besteht das Problem, dass diese teilweise sehr komplex aufgebaut sind. Beispielsweise bestehen die Sensormembranen der in dieser Arbeit verwendeten Chalkogenidgläser aus bis zu sechs unterschiedlichen Komponenten. Die Erhaltung der Stöchiometrie ist für die Sensoreigenschaften von hoher Wichtigkeit. Daher wird als Kernprozess dieser Arbeit zur Herstellung der Sensormembranen aus Chalkogenidglas der PLD-Prozess verwendet. Der große Vorteil dieser Methode liegt in dem stöchiometrischen Übertrag des Materials von einem komplexen Targetmaterial in eine abgeschiedene dünne Schicht. Weitere Vorteile sind die kurze Prozessdauer, ein Prozessdruck im Vorvakuumbereich, die Abscheidung bei Raumtemperatur und die Prozesskompatibilität zur Siliziumtechnologie. Abbildung 3.13 zeigt die schematische Darstellung des PLD-Prozesses in der sog. "off-axis"-Geometrie.

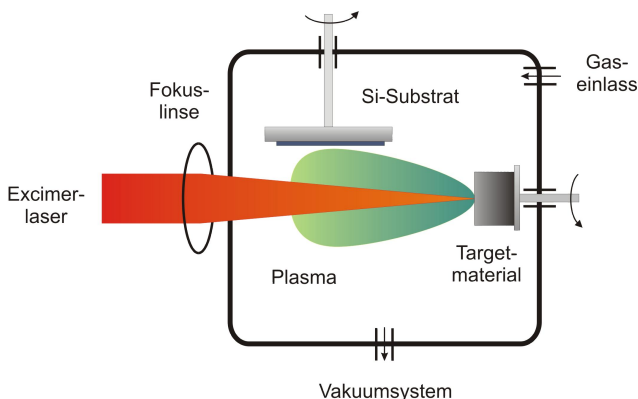


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der gepulsten Laserabscheidung in "off-axis"-Geometrie.

Die PLD-Anlage besteht aus einer Vakuumkammer mit Vakuumsystem. In der Kammer befinden sich zwei Vakuum-Drehdurchführungen für die Aufnahme des Targetmaterials und des jeweiligen Substrats, welche jeweils über Elektromotore angetrieben werden. Die Vakuumkammer besitzt zwei Fenster, mit denen auf der Stirnseite der Laser-Strahl eingekoppelt wird. Ein seitliches Fenster dient als Sichtfenster. Der Laser-Strahl wird durch einen KrF-Excimer-Laser mit einer Wellenlänge von 248 nm im sog. "constant voltage"-Modus bei einer Spannung von 21 kV betrieben. Die Energie des Laserstrahls liegt bei $0,6\text{--}1\text{ J/Puls}$. Das Substrat und das Targetmaterial werden jeweils von Hand in der Kammer montiert. Der gesamte Prozess wird über eine Software gesteuert. Zu Beginn des Prozesses wird die Vakuumkammer auf einen Startdruck von $1 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ evakuiert. Der Laser startet bei erreichtem Startdruck mit einer Wiederholrate von 10 Hz . Zusätzlich werden kontinuierlich $20\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}\text{ N}_2$ in die Kammer gegeben, um eine Oxidation der Schichten während des Prozesses zu verhindern. Durch das Saugvermögen der Vakuumpumpe und des eingelassenen Stickstoffs ergibt sich ein Prozessdruck von $1,5 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$. Je nach verwendetem Materialsystem lassen sich so Depositionsraten zwischen $100\text{--}220\text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ erreichen. Einen Überblick über die verwendeten optimierten Parameter des PLD-Prozesses für die Chalkogenidglasmaterialien gibt Tabelle 3.3. Bei der Abscheidung laufen bei der PLD unterschiedliche Prozesse ab, die innerhalb der Pulsweite des Lasers (30 ns) durchlaufen werden:

Die optische Strahlung des Lasers heizt die Oberfläche des Targetmaterials auf. Diesem Schritt folgt ein Aufschmelzen der Targetoberfläche. Die hohen Temperaturen an der Targetoberfläche erzeugen eine Emission von mehreren

Tabelle 3.3: Verwendete Prozessparameter der gepulsten Laserabscheidung.

Laser:	KrF-Excimer (Typ: Lambda LPX 305)
Wellenlänge:	248 nm
Energie:	0,6 – 1 J/Puls
Energiedichte	5 J/cm ²
Wiederholrate:	10 Hz
Startdruck:	1 * 10 ⁻² mbar
Prozessdruck:	1,5 * 10 ⁻¹ mbar
Prozessgas:	20 ml/min N ₂
Depositionsrate:	100 – 220 nm/min
Substrattemperatur:	Raumtemperatur

unterschiedlichen Substanzen des Targets. Letztendlich führt die Photoionisation des verdampften Materials in Kombination mit anderen Prozessen zur Bildung eines Plasmas. Das Plasma breitet sich senkrecht zur Targetoberfläche weg vom Target aus. Das generierte Plasma wechselwirkt mit dem Laserstrahl und absorbiert die optische Strahlung. Dieser Prozess ist selbstregulierend [211, 212]. Bei der gepulsten Laserabscheidung wird mit sehr hohen Leistungen im Bereich von 10⁷ W/cm² bis 10⁸ W/cm² gearbeitet. Bei dieser Leistung reagieren alle Materialien mit einer Aufheizung der Oberfläche infolge des Laserstrahls. Weiterhin sind für einen effizienten Materialabtrag am Target sowie der sog. kongruenten Verdampfung von komplexen Targetmaterialien kurze Pulsweiten und kurze Wellenlängen des Lasers notwendig [213–215]. Abbildung 3.14 zeigt exemplarisch einen laufenden PLD-Prozess mit einem Blei-selektiven Chalkogenidglas-Targetmaterial (*PbSAgIAS₂S₃*) mit sichtbarem Plasma.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Targetmaterialien aus Chalkogenidglas mit einem Durchmesser von 5 mm und 10 mm zur Deposition von dünnen Sensormembranen verwendet. Zur Herstellung der μ ISE-Strukturen wurden Sensormembranen für den primären Nachweis von Pb^{2+} -, Cd^{2+} -, Cu^{2+} -, Tl^{+} - und Ag^{+} -Ionen in Flüssigkeiten mittels PLD hergestellt. Die Beschichtung erfolgte mit den in Tabelle 3.3 aufgeführten optimierten Prozessparametern. In dem beschriebenen PLD-Prozess können Substrate mit einer Größe von $\sim 15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ homogen beschichtet werden. Die Herstellung der Sensorarraystrukturen wurde mit Chalkogenidglas-Targetmaterialien für den primären Nachweis von Pb^{2+} -, Cd^{2+} -, Cu^{2+} -Ionen in Flüssigkeiten durchgeführt. Die Separierung der einzelnen Elektroden erfolgte über eine Schattenmaske für die jeweilige Elektrode. Für den Nachweis von Cd^{2+} -Ionen in Flüssigkeiten und zur Charakterisierung des Sensorsystems wurden Feldefektensoren auf der Basis einer EIS-Struktur hergestellt.

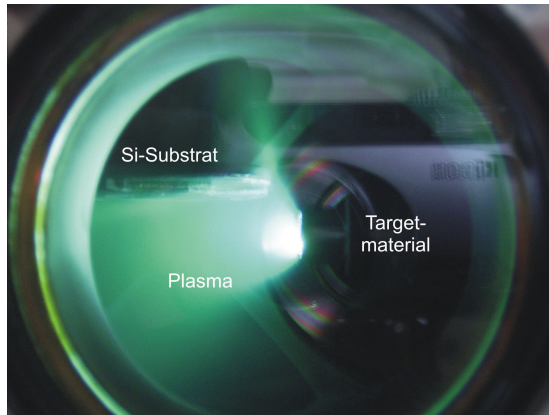


Abbildung 3.14: Aufnahme eines laufenden PLD-Prozesses mit Bleiselektivem Chalkogenidglas-Targetmaterial ($PbSAgIAs_2S_3$).

Tabelle 3.4 gibt eine Übersicht über die verwendeten Targetmaterialien und den damit hergestellten Sensorstrukturen. Alle verwendeten Chalkogenidglas-schichten wurden mit unterschiedlichen Schichtdicken im Bereich zwischen 100 nm und $1,3\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt und auf ihre physikalischen sowie elektrochemischen Eigenschaften hin überprüft.

Tabelle 3.4: Verwendete Targetmaterialien für die gepulste Laserabscheidung sowie den jeweils hergestellten Sensorstrukturen.

Primärer Nachweis von:	Materialsystem:	Sensorstruktur:
Pb^{2+} -Ionen	$PbSAgIAs_2S_3$	μ ISE, Sensorarray
Cd^{2+} -Ionen	$CdSAgIAs_2S_3$	μ ISE, Sensorarray, EIS, LAPS, ISFET
Cu^{2+} -Ionen	$CuAgAsSe$	μ ISE, Sensorarray
Tl^+ -Ionen	$TlIAgIAs_2S_3$	μ ISE, Sensorarray
Ag^+ -Ionen	$AgIAs_2S_3$	μ ISE, Sensorarray

3.3.4 Endmontage

Zur elektrischen Kontaktierung der Sensorstrukturen wurden spezielle Substrathalter mit Leiterbahnen und Kontaktstecker hergestellt. Die einzelnen Sensorstrukturen werden in die jeweiligen Substrathalter eingeklebt, um die Position der Bondpads auf dem Chip mit den Leiterbahnen des Substra-

thalters zu fixieren. Zur elektrischen Kontaktierung wurde für die μ ISE-Strukturen ein Stück Aluminiumfolie verwendet, welche auf beiden Kontaktflächen mit Leitsilber fixiert wurde. Die elektrische Kontaktierung der Sensorarrays erfolgte mittels Ultraschall- und Temperatur-unterstütztem Bondverfahren [193, 216]. Hier wird ein dünner Aluminiumdraht (Durchmesser: $30\text{ }\mu\text{m}$) auf den jeweiligen Kontaktflächen "verschweißt". Der Bondprozess wird mit einem sog. Wedge-Bonder der Firma West-Bond durchgeführt. Nach der elektrischen Kontaktierung der Sensorchips werden diese zum Schutz der Ränder zusätzlich verkapselt. Hier wird für die ersten hergestellten Sensoren ein Epoxid-Material der Firma Polytec (Typ: Epotek 87E) verwendet. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde dieses Verkapselungsmaterial allerdings von der Herstellerfirma nicht mehr produziert. Der Nachfolger (H-70E2) wies jedoch andere Eigenschaften in Bezug auf einen Trocknungsprozess bei Raumtemperatur auf. Deshalb wurde auf ein Silikon der Firma Dow Corning (Typ: 3140 RTV) zurückgegriffen. Nach einer Trocknungsphase von 12 h stehen die einzelnen Sensorstrukturen für einen Einsatz in Flüssigkeiten bereit. Abbildung 3.15 zeigt die schematische Darstellung der fertig verkapselten Sensorstrukturen μ ISE (links) und Sensorarray (rechts).

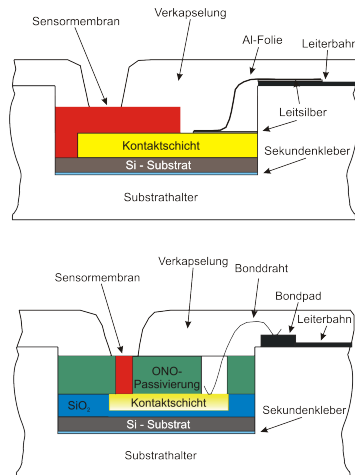


Abbildung 3.15: Schematische Schnittdarstellung der verkapselten Sensorstrukturen μ ISE (oben) und Sensorarray (unten).

Die hergestellten EIS-Strukturen können direkt in die Messzelle eingebaut werden. Die elektrische Kontaktierung erfolgt über den Rückseitenkontakt mit einer vergoldeten Schraube und auf der Sensorseite über den Elektrolyten und die Referenzelektrode (der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.6

dargestellt).

3.3.5 Zusammenfassende Gegenüberstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche halbleiterbasierte Sensorstrukturen (μ ISE, Sensorarrays, LAPS und ISFET) für den Nachweis von Schwermetallen (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ und Tl^+) in wässriger Lösung mit den Methoden der Siliziumplanartechnologie hergestellt und charakterisiert. Die Sensormembranen für die Detektion von Schwermetallen in Flüssigkeiten wurden mittels PLD-Prozess hergestellt. Im Folgenden werden die Herstellungsschritte der einzelnen Sensorstrukturen zusammengefasst.

μ ISE-Strukturen: Zur Funktionsüberprüfung des PLD-Prozesses zur Deposition von schwermetallsensitiven Chalkogenidglasschichten und zur physikalischen bzw. elektrochemischen Charakterisierung der Einzelsensoren wurden μ ISE-Strukturen hergestellt. Die schematische Darstellung des Herstellungsprozesses der μ ISE-Sensorchips findet sich in Abbildung 3.12. Mittels PLD-Prozess wurden Sensoren für den Nachweis von Cadmium (Cd^{2+})-, Blei (Pb^{2+})-, Kupfer (Cu^{2+})-, Thallium (Tl^+)- und Silber (Ag^+)-Ionen in Flüssigkeiten auf der Basis von Chalkogenidglasschichten hergestellt und nach der Verkapselung der Sensoren mit den in diesem Kapitel beschriebenen Methoden charakterisiert.

Sensorarraystrukturen: Zur Integration mehrerer schwermetallsensitiver Schichten auf einem Sensorchip wurden die Sensorarraystrukturen in Siliziumtechnologie entwickelt und hergestellt. Das unterschiedliche Layout der Elektrodenstrukturen erlaubt breite Variationsmöglichkeiten gerade im Hinblick auf neuartige Multisensorsysteme. Das Design der jeweiligen Sensorarraystrukturen wurde so ausgelegt, dass der Chip bzw. die elektrischen Leiterbahnen gegenüber der Flüssigkeit passiviert sind. Somit haben nur die jeweiligen Elektroden Kontakt zur Flüssigkeit. Eine wichtige Einflussgröße bei der potentiometrischen Messung ist die Temperatur, da der aus der Nernst-Gleichung resultierende Absolutwert für die Sensitivität temperaturabhängig ist. Aus diesem Grunde wurde ein Temperatursensor direkt mit in das Sensorarray integriert. Der Aufbau der Sensorarraystrukturen ist soweit modularisiert, dass auch alle Maskenschritte einzeln prozessiert werden können (siehe Kapitel 3.3.1). Somit kann z.B. die on-chip Passivierung oder auch der Temperatursensor entfallen. Die einzelnen Herstellungsschritte der Sensorarraystrukturen sind schematisch in Abbildung 3.16 aufgeführt. Zur Untersuchung der Sensoreigenschaften wurden mittels PLD-Prozess dünne Chalkogenidglasschichten für den Nachweis von Cd^{2+} -, Pb^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen in Flüssigkeiten abgeschieden. Die hergestellten Sensorarraystrukturen wurden mit den in diesem Kapitel vorgestellten Methoden physikalisch und elektrochemisch untersucht.

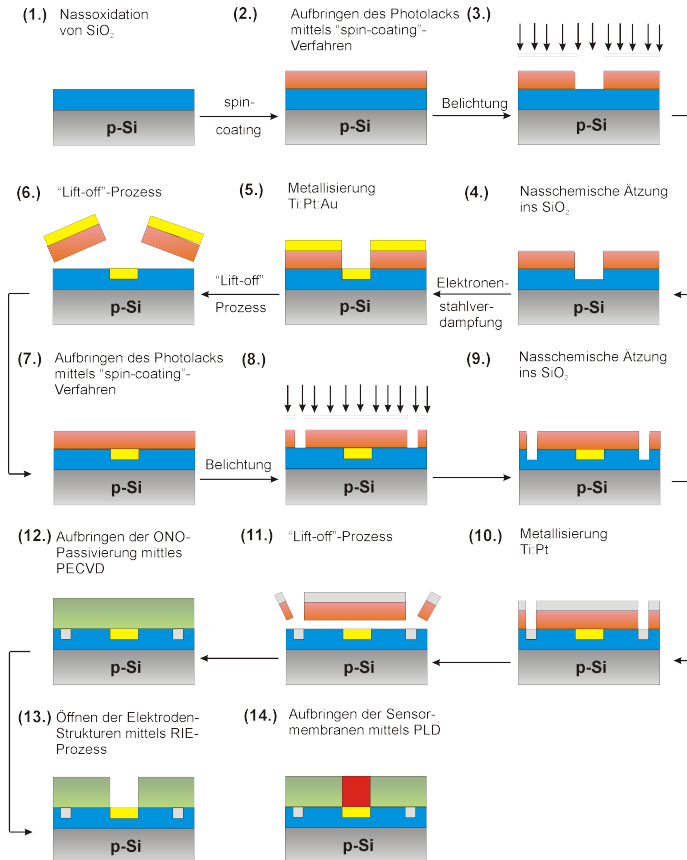


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der Herstellungsschritte der entwickelten Sensorarraystrukturen.

EIS-Strukturen: Als feldeffektbasierte Halbleitersensor-Strukturen wurden EIS-Strukturen verwendet. Die Herstellungsschritte der EIS-Strukturen zeigt Abbildung 3.17. Zum Nachweis von Schwermetallen in Flüssigkeiten wurde exemplarisch eine Chalkogenidglasschicht für den Nachweis von Cd^{2+} -Ionen mittels PLD-Prozess aufgebracht. Primär wurden Messungen zum Nachweis der Sensoreigenschaften dieser Chalkogenidglas-basierten Feldefektstruktur durchgeführt. Als weitere wichtige Messungen wurden Impedanzmessungen für den Vergleich der μ ISE mit den EIS-Strukturen mit gleicher Chalkogenidglasschicht und zur Abbildung der unterschiedlichen Transducer-Strukturen als elektrisches Ersatzschaltbild verwendet.

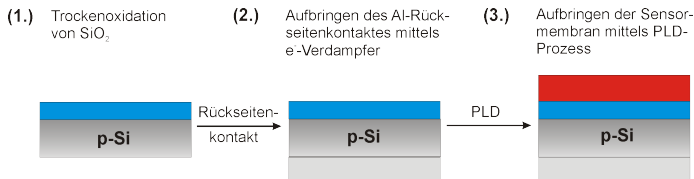


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der Herstellungsschritte der EIS-Strukturen.

Alternative Feldeffekt-Strukturen:

LAPS-Strukturen:

Die Herstellung der LAPS-Strukturen wurde analog zu der in Abbildung 3.17 dargestellten Verfahrensweise durchgeführt. Zur Verbesserung der Sensoreigenschaften des LAPS wurde auf den Gate-Isolator mittels Elektronenstrahlverdampfung Tantal (Ta) mit einer Schichtdicke von 50 nm aufgebracht. Mittels thermischem Oxidationsprozess wurde das Ta zu Ta_2O_5 oxidiert. Durch diesen Prozessschritt wird eine Dicke des Ta_2O_5 von 100 nm erreicht. Nach der Herstellung des Rückseitenkontaktes wird dieser auf einer Fläche von ca. 1 cm^2 mittels nasschemischen Ätzprozess in HF-Lösung entfernt. Nach der Vereinzelung der Sensorchips erhält man $20 \times 20\text{ mm}$ große LAPS-Strukturen, die nun für die weitere Bearbeitung und Charakterisierung eingesetzt werden können. Auf der Sensorseite wurde im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich mittels PLD-Prozess das Cd^{2+} -selektive Chalkogenidglas $CdSAgIAs_2S_3$ abgeschieden, um die elektrochemischen Eigenschaften unterschiedlicher Transducerstrukturen zu überprüfen.

ISFETs:

Die in dieser Arbeit verwendeten ISFET-Strukturen basieren auf sog. BESOI-Wafern (BESOI: Bonded and Etched-Back Silicon On Insulator). Diese Wa-

fer bestehen aus einem Silizium-Substrat, einer Zwischenschicht aus thermisch oxidiertem SiO_2 und einer Top-Schicht Silizium für die Herstellung des eigentlichen jeweiligen Bauelements. Für ISFETs bzw. andere feldeffekt-basierte Bauelemente sollte die Dicke der Top-Schicht ca. $5\ \mu m$ betragen, um parasitäre Kanäle zwischen Source und Drain im Silizium an der Zwischenschicht zum SiO_2 (sog. "back-gate"-Effekt) zu vermeiden. Die Herstellung der ISFETs endet in der Abscheidung von Al zur Generierung der Leiterbahnen und der Bondpads. Im Anschluss daran werden die ISFETs elektrisch voneinander isoliert. Dies wird durch eine Grabenätzung mittels nass-chemischem Ätzprozess realisiert. Die Passivierung der ISFETs erfolgt mittels einem SiO_2/Si_3N_4 Schichtsystem (LPCVD-Prozess) sowie einem photostrukturierbaren Polymer mit einer Dicke von $10 - 15\ \mu m$. Die einzelnen ISFETs haben eine Größe von $2,25\ mm \times 5,29\ mm$, der Gate-Bereich eine Breite von $1\ \mu m$ und eine Länge von $1\ mm$. Nach der Abscheidung der Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht mittels PLD-Prozess werden die ISFETs elektrisch mit einem Substrathalter via Bondverfahren kontaktiert und mit einem Silikon verkapselt [189, 191]. Die hergestellten ISFET-Strukturen werden elektrochemisch charakterisiert, um diese mit anderen Transducerstrukturen zu vergleichen.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 4 stellt die gewonnenen Ergebnisse aus den unterschiedlichen durchgeführten Experimenten vor.

Im ersten Teil werden die hergestellten Einzelsensorstrukturen auf der Basis von Chalkogenidglasschichten für den Nachweis von Cd^{2+} -, Pb^{2+} -, Cu^{2+} -, Ag^+ - und Tl^+ -Ionen in Flüssigkeiten physikalisch und elektrochemisch charakterisiert. Zu Beginn der Untersuchungen wurden potentiometrische Dünnschichtsensoren mittels gepulster Laserabscheidung hergestellt und auf den Stöchiometrieübertrag vom vorgegebenen Chalkogenidglas-Target zur abgeschiedenen Sensormembran hin überprüft. Nach der Charakterisierung der Stöchiometrie und der Oberflächen wurden die hergestellten Dünnschichtsensoren mittels ionenselektiver Potentiometrie elektrochemisch charakterisiert. Der zweite Teil des Kapitels befasst sich mit der Integration der hergestellten Einzelsensorstrukturen zu einem neuartigen miniaturisierten Sensorarraysystem. Mittels Siliziumtechnik wurden Sensorarraystrukturen entwickelt und prozessiert. Die Herstellung der sensitiven Sensormembranen auf der Basis von Chalkogenidglasschichten erfolgte ebenfalls mittels PLD-Prozess. Es werden Untersuchungen des integrierten Sensorarrays vorgestellt.

Im dritten Teil dieses Kapitels werden feldeffektbasierte Sensorstrukturen, nämlich die Elektrolyt/Isolator/Halbleiter (EIS)-Struktur, der lichtadressierbare potentiometrische Sensor (LAPS) und der ionensensitive Feldeffekttransistor (ISFET) mit dem Cadmium-selektiven Chalkogenidglas $CdSAgIAS_2S_3$ hergestellt und elektrochemisch untersucht. Im Hinblick auf Sensorarraysysteme sind diese feldeffektbasierten Sensorstrukturen für die Schwermetallmessung in Flüssigkeiten bzw. den Aufbau von neuartigen elektronischen Zungen von Interesse.

Abschließend werden in diesem Kapitel weitere Untersuchungen zum besseren Verständnis der Phasengrenze Sensorschicht/Elektrolyt anhand unterschiedlicher Transducerstrukturen durchgeführt. Als Beispielsystem wird hier das Cadmium-selektive Chalkogenidglas $CdSAgIAS_2S_3$ verwendet. Mit diesem Materialsystem werden Dünnschichtsensoren auf der Basis von μ ISE-

und feldeffektbasierten EIS-Strukturen hergestellt und vergleichend elektrochemisch untersucht. Ziel ist es, mit den gewonnenen Daten ein elektrisches Ersatzschaltbild der jeweiligen Transducerstruktur aufzustellen und zu simulieren. Es folgt eine zusammenfassende Gegenüberstellung der untersuchten Strukturen.

4.1 μ ISE-Einzelsensorstrukturen

Zu Beginn der Untersuchungen wurden potentiometrische Dünnschichtsensoren (sog. μ ISE-Strukturen) auf der Basis von Chalkogenidgläsern für den Nachweis von Cd^{2+} -, Pb^{2+} -, Cu^{2+} -, Ag^{+} - und Tl^{+} -Ionen in Flüssigkeiten mittels PLD-Prozess hergestellt. Ziel dieser ersten Untersuchung ist die prinzipielle Validierung des PLD-Prozesses für die Fertigung von Schwermetallsensoren in Dünnschichttechnik. Dafür wurden exemplarisch typische Chalkogenidglasmaterialien für den Nachweis der oben angeführten Ionen ausgewählt. Als komplexe Chalkogenidglasmaterialsysteme kommen für den PLD-Prozess $PbSAgIAS_2S_3$, $CdSAgIAS_2S_3$, $CuAgAsSe$, $AgIAS_2S_3$ und $TlIAS_2S_3$ als Targetmaterial zum Einsatz. Nach der Herstellung wurden die μ ISE-Strukturen physikalisch und elektrochemisch charakterisiert. Abschließend werden die Ergebnisse für den Einsatz als Sensorstrukturen in Flüssigkeiten im Vergleich zu konventionellen Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis diskutiert.

4.1.1 Physikalische Charakterisierung

Die physikalische Charakterisierung der Sensorchips erfolgte mittels Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Videomikroskopie und Profilometrie. Mittels RBS wurde hier der stöchiometrische Transfer des Chalkogenidglasmaterials vom Targetmaterial zum Substrat als Dünnschicht überprüft. Zur Charakterisierung und Visualisierung der Sensoroberflächen wurde die Videomikroskopie sowie das REM eingesetzt. Die Bestimmung der Schichtdicke wurde mittels RBS sowie konventioneller Profilometrie vorgenommen. Im Folgenden werden die Ergebnisse der physikalischen Charakterisierung der hergestellten Sensorchips für den Nachweis von Cd^{2+} -, Pb^{2+} -, Cu^{2+} -, Ag^{+} -, und Tl^{+} -Ionen in Flüssigkeiten beschrieben.

(a) Cadmium-selektiver Dünnschichtsensor auf Chalkogenidglasbasis:

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst versucht, einen Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsensor als μ ISE auf der Basis von Chalkogenidgläsern herzustellen. Als Ausgangsmaterial diente hier das Chalkogenidglas-Materialsystem $CdSAgIAS_2S_3$, welches als Targetmaterial für die gepulste Laserabscheidung eingesetzt wurde. Die Abscheidung der dünnen Chalkogenidglasschichten

erfolgte auf Siliziumsubstrate mit einem Ti:Pt:Au-Metallschichtsystem zur elektrischen Kontaktierung der Sensor-Struktur. Abbildung 4.1 (links) zeigt exemplarisch das Siliziumsubstrat vor (oben) und nach dem PLD-Prozess (unten) zur Abscheidung der Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht.

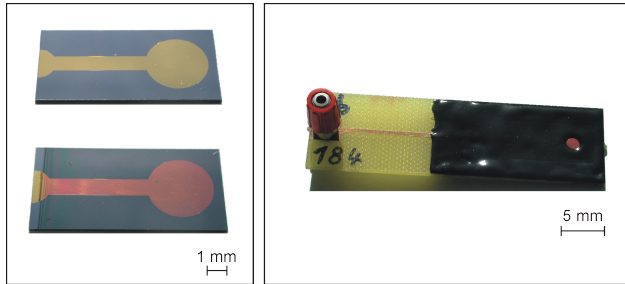


Abbildung 4.1: Videomikroskopische Aufnahme des verwendeten Siliziumsubstrats mit Metallelektrode vor und nach dem PLD-Prozess der Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht auf der Basis des Materialsystems $CdSAgIAs_2S_3$ (links) und der fertig verkapselten μ ISE-Struktur (rechts).

Im rechten Teil der Abbildung 4.1 ist der komplette Sensorchip nach der elektrischen Kontaktierung sowie der Verkapselung mittels Epoxid-Material zu sehen, der im weiteren Verlauf zur elektrochemischen Charakterisierung der Sensoreigenschaften verwendet wurde. Der Durchmesser des Sensorareals liegt bei 2 mm . Mit den in Tabelle 3.3 aufgeführten optimierten Parametern zur Abscheidung der Chalkogenidglasmaterialien mittels PLD-Prozess konnte für das Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ eine Depositionsrate von $227,0 \pm 10,6\text{ nm/min}$ ermittelt werden.

Ein wichtiger Faktor bei der Realisierung eines Dünnsfilmsensors ist der Erhalt der Stöchiometrie beim Übergang vom vorgegebenen Targetmaterial in den Dünnsfilmzustand, um die Sensoreigenschaften auch für die μ ISE-Struktur zu gewährleisten. Nach der Herstellung der Chalkogenidglasschichten wurde die Stöchiometrie des Targetmaterials und der dünnen Schichten deshalb mittels RBS untersucht (siehe Kapitel 3.1.3). Die Probe wurde mit He^+ -Ionen mit einer Energie von $1,4\text{ MeV}$ beschossen. Unter dem Rückstreuwinkel ($\Theta = 170^\circ$) werden die rückgestreuten Partikel von dem Detektor erfasst und es ergibt sich das in Abbildung 4.2 dargestellte Rückstreuungsspektrum. Für die Schicht wurde eine Dicke von 590 nm ermittelt. In der Abbildung sind die einzelnen Messkanäle mit den zugehörigen Rückstreuenergien und der normalisierten Intensität aufgezeigt. Um die stöchiometrische Zusammensetzung bzw. die Schichtdicke zu ermitteln, muss eine Simulation der gemessenen Daten durchgeführt werden (rote Kurve). Die Simulation berücksichtigt die einzelnen Elemente bzw. deren Rückstreuenergien,

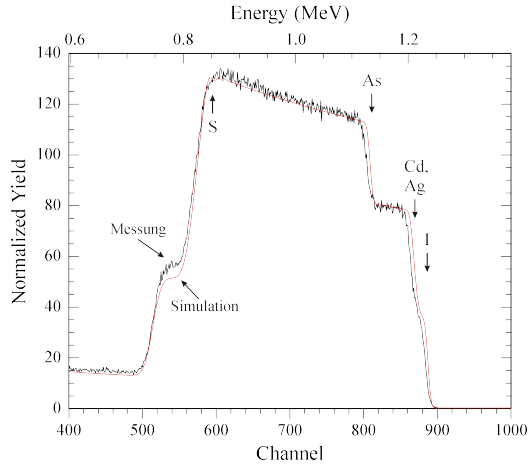


Abbildung 4.2: RBS-Messung und Simulation einer Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ (schwarze Kurve: Messung / rote Kurve: Simulation).

die Schichtdicke und die Effekte bei der Durchführung der eigentlichen Messung. Die Abbildung zeigt das gemessene RBS-Rückstreupektrum (schwarze Kurve) mit der korrespondierenden Simulation (rote Kurve) der jeweiligen atomaren Komponenten der Schicht (Cd, S, Ag, I, As). Die Untersuchung der Stöchiometrie wurde zu definierten Zeitpunkten während der Prozessierung der einzelnen μ ISE-Strukturen wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der gepulsten Laserabscheidung zu überprüfen.

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der RBS-Untersuchungen des Targetmaterials des Chalkogenidglas-Materialsystems $CdSAgIAs_2S_3$ und der hergestellten Chalkogenidglasschichten mit dem neuen Target (Dünnschichtsensor-Probe 1), nach 100 Abscheidungen (Dünnschichtsensor-Probe 2) und nach 200 Abscheidungen (Dünnschichtsensor-Probe 3). Die Ergebnisse demonstrieren hier einen nahezu idealen Transfer des Targetmaterials in den Dünnschichtzustand und somit eine hohe Reproduzierbarkeit des PLD-Prozesses für das verwendete Chalkogenidglas-Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$.

In Abbildung 4.3 ist eine REM-Aufnahme der mittels PLD-Prozess hergestellten Schicht mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ bei unterschiedlichen Vergrößerungen zur Überprüfung der Oberfläche der Schicht dargestellt. Die Oberfläche der hergestellten Schicht ist homogen und geschlossen. Die Neigung zur Tropfen- bzw. Dropletbildung des Materials ist hier im Vergleich zum nachfolgenden Materialsystem $PbSAgIAs_2S_3$ deutlich reduziert. Abbildung 4.3 (rechts) zeigt auch bei sehr hoher Vergrö-

Tabelle 4.1: Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Targets und der hergestellten Schichten des Chalkogenidglas-Materialsystems $CdSAgIAS_2S_3$.

Zusammensetzung:	Cd	S	Ag	I	As
Targetmaterial (neu) [at.%]:	2,1	42,7	17,3	12,4	25,5
Probe 1 (neu) [at.%]:	2	42,6	18,5	11,1	27,8
Probe 2 (nach 100 Absch.) [at.%]:	2	43,4	17,0	11,3	28,3
Probe 3 (nach 200 Absch.) [at.%]:	6,9	41,7	11,1	12,5	27,8

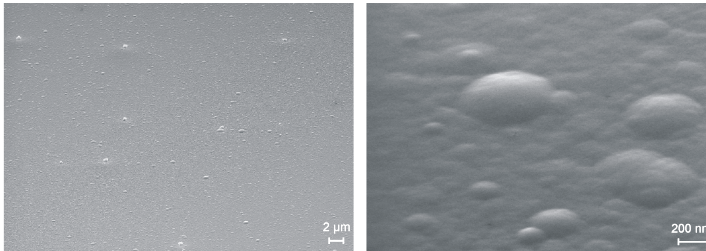


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen einer Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas-schicht mit dem Materialsystem $CdSAgIAS_2S_3$ bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

ferung eine geschlossene zusammenhängende Oberfläche der abgeschiedenen Schicht.

(b) Blei-selektiver Dünnschichtsensor auf Chalkogenidglasbasis:

Im weiteren Verlauf der Herstellung von Dünnschichtsensoren für den Nachweis von Schwermetallen in Flüssigkeiten wurde das Pb^{2+} -selektive Chalkogenidglas $PbSAgIAS_2S_3$ als Targetmaterial eingesetzt. Die optimierten Prozessparameter für die Abscheidung der Chalkogenidgläser mittels PLD-Prozess finden sich in Tabelle 3.3. Für das verwendete Pb^{2+} -selektive Chalkogenidglasmaterial auf der Basis des Materialsystems $PbSAgIAS_2S_3$ konnte eine Depositionsrate von $184,3 \pm 4,7 \text{ nm/min}$ bestimmt werden.

Zur Überprüfung der Stöchiometrie wurden RBS-Messungen am Targetmaterial durchgeführt und mit den Ergebnissen der jeweiligen Chalkogenidglas-schichten verglichen. Abbildung 4.4 zeigt exemplarisch ein RBS-Rückstreuungsspektrum einer 340 nm dicken Pb^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht auf der Basis des Materialsystems $PbSAgIAS_2S_3$. Die Abbildung stellt das gemessene RBS-Rückstreuungsspektrum (schwarze Kurve) zusammen mit der korrespondierenden Simulation (rote Kurve) der jeweiligen atomaren Komponenten der Schicht (Pb, S, Ag, I, As) dar. Tabelle 4.2 zeigt die ermittelten Werte aus den RBS-Rückstreuungsspektren. Darüber hinaus wurden nach defi-

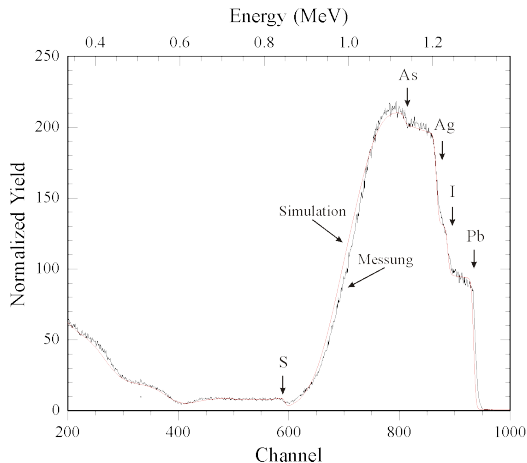


Abbildung 4.4: RBS-Messung und Simulation einer Pb^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $PbSAgIAS_2S_3$ (schwarze Kurve: Messung / rote Kurve: Simulation).

nierten Abständen weitere RBS-Messungen durchgeführt, um die Homogenität des Targetmaterials zu überprüfen. Die erste Messung (Dünnschichtsensor-Probe 1) wurde mit neuem Targetmaterial durchgeführt. Nach 100 Abscheidungen in der PLD-Kammer wurde die nächste RBS-Messung durchgeführt (Dünnschichtsensor-Probe 2). Diese korrespondiert mit dem gezeigten Rückstreuungsspektrum in Abbildung 4.4. Nach 200 Abscheidungen wurde wiederum eine RBS-Messung zur Kontrolle durchgeführt (Dünnschichtsensor-Probe 3). Der Vergleich zwischen Targetmaterial und Dünnschicht belegt eine leichte Abweichung bei der Übertragung des Targetmaterials in den Dünnschichtzustand. Der atomare Anteil von Ag erhöht sich ab Dünnschichtsensor-Probe 2. Dagegen sinkt der Anteil an I sowie As leicht ab. In Probe 1 steigt der Wert für S leicht an, liegt aber ab Probe 2 wieder näherungsweise bei den Werten des Targetmaterials. Einer der Gründe hierfür ist z.B. eine inhomogene Durchmischung des Targetmaterials beim Glasformungsprozess. Die Herstellung der makroskopischen Bulk-Materialien kann innerhalb einer gewissen Bandbreite erfolgen, die für jedes Element unterschiedlich ist. Arbeiten von Vlasov et al. konnten unter anderem belegen, dass sich der Glasformbereich für das jeweilige Chalkogenidglasmaterial, abhängig von der Zusammensetzung, in einem mehr oder weniger großen Bereich ausbildet [127, 135]. Beispielsweise konnte der Bereich für optimale Sensoreigenschaften bei den Pb^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden für PbS zwischen 20 – 30 mol% bestimmt werden [127]. Somit können die Abweichungen in der Stöchiometrie durchaus

innerhalb des notwendigen Parameterfensters liegen.

Bei der weiteren elektrochemischen Charakterisierung des Pb^{2+} -selektiven Dünnschichtensors wird untersucht, inwiefern sich durch "Abweichungen" in der Stöchiometrie mögliche negative Effekte für die Sensorparameter ergeben können. Die Charakterisierung der Oberfläche der hergestellten Chalkogenid-

Tabelle 4.2: Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Targets und der hergestellten Schichten des Chalkogenidglas-Materialsystems $PbSAgIAS_2S_3$.

Zusammensetzung:	Pb	S	Ag	I	As
Targetmaterial (neu) [at.%]:	16,9	32,2	20,3	20,3	10,2
Probe 1 (neu) [at.%]:	14,3	40,0	22,9	11,4	11,4
Probe 2 (nach 100 Absch.) [at.%]:	16,0	30,0	32,0	14,0	8,0
Probe 3 (nach 200 Absch.) [at.%]:	14,6	29,2	33,3	14,6	8,3

glasschichten wurde mittels REM durchgeführt. Abbildung 4.5 zeigt eine solche REM-Aufnahme des Chalkogenidglas-Materialsystems $PbSAgIAS_2S_3$ bei unterschiedlichen Vergrößerungen. In Abbildung 4.5 (links) ist die homo-

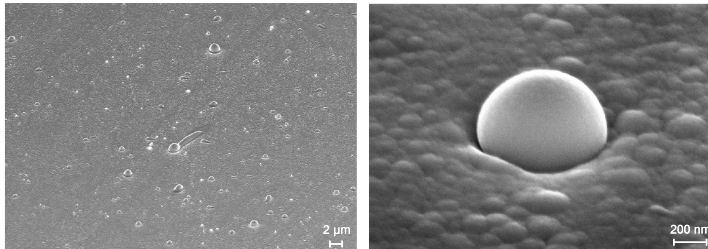


Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen einer Pb^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $PbSAgIAS_2S_3$ bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

gene geschlossene Oberfläche der abgeschiedenen Chalkogenidglasschicht erkennbar. Die Oberfläche ist partiell mit sog. "Droplets" durchzogen. Die Droplets bestehen aus Chalkogenidglasmaterial, welches in Tropfenform auf der Oberfläche kondensiert. In der Literatur wird über die Bildung von Droplets für unterschiedliche Metalle, Keramiken und Legierungen berichtet [211]. Ursachen hierfür können neben dem Material, das in den Dünnschichtzustand übertragen wird, u.a. der Pulsbetrieb des Lasers sein. Bei der Deposition des Materials in den Dünnschichtzustand kann das aufgeschmolzene Material an der Oberfläche des Targets durch einen Laserpuls "explosionsartig" in Richtung des Substrats geschleudert werden. Der Durchmesser der bei diesem Materialsystem beobachteten Droplets reicht von 10 nm bis 2 μ m. Abbil-

dung 4.5 (rechts) zeigt ein Droplet mit einem Durchmesser von ca. 700 nm und dessen Kontakt zur darunterliegenden Schicht in der Vergrößerung.

(c) Kupfer-selektiver Dünnschichtsensor auf Chalkogenidglasbasis:

Zur Realisierung eines Cu^{2+} -selektiven Dünnschichtsenors auf Chalkogenidglasbasis wurde das Materialsystem CuAgAsSe als Targetmaterial für den PLD-Prozess verwendet. Für das Chalkogenidglassystem CuAgAsSe konnte eine Depositionsrate von $173,6 \pm 0,6\text{ nm/min}$ ermittelt werden. Die optimierten Prozessparameter für die Abscheidung der Chalkogenidgläser mittels PLD-Prozess finden sich in Tabelle 3.3.

Nach der Herstellung der Cu^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht wurde der stöchiometrische Transfer vom Targetmaterial in den Dünnschichtzustand mittels RBS untersucht. In Abbildung 4.6 ist ein typisches RBS-Rückstreuungsspektrum einer Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem CuAgAsSe dargestellt. Die Dicke der untersuchten Schicht lag bei 110 nm .

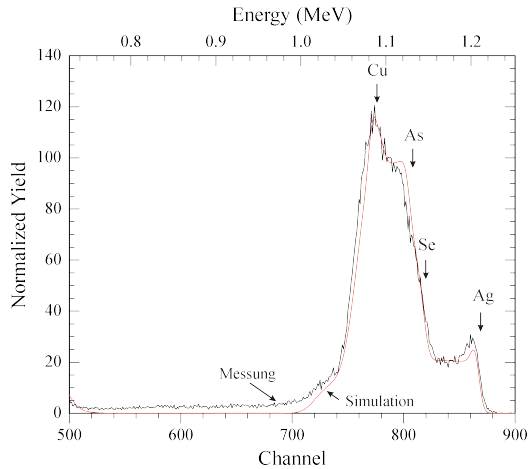


Abbildung 4.6: RBS-Messung und Simulation einer Cu^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem CuAgAsSe (schwarze Kurve: Messung / rote Kurve: Simulation).

Die schwarze Kurve zeigt das gemessene Rückstreuungsspektrum des Chalkogenidglas-Materialsystems CuAgAsSe . Die rote Kurve zeigt die Simulation der einzelnen Elemente (Cu, Ag, As, Se) im Vergleich zum gemessenen Rückstreuungsspektrum.

Um das Verhalten der Stöchiometrie zu untersuchen, wurden direkt nach der Herstellung der Cu^{2+} -selektiven μISE -Strukturen (Dünnschichtsensor-Probe 1) und nach definierten Zeitpunkten (nach 100 Abscheidungen (Dünnschicht-

sensor-Probe 2) und 200 Abscheidungen (Dünnschichtsensor-Probe 3)) wiederum RBS-Untersuchungen durchgeführt.

Eine Übersicht über die durchgeführten Messungen sowie die gewonnenen Ergebnisse findet sich in Tabelle 4.3. Bei den Elementen Cu und Ag zeigten

Tabelle 4.3: Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Targets und der hergestellten Schichten des Chalkogenidglas-Materialsystems *CuAgAsSe*.

Zusammensetzung:	Cu	Ag	As	Se
Targetmaterial (neu) [at.%]:	12,5	12,5	37,5	37,5
Probe 1 (neu) [at.%]:	12,3	8,6	29,6	49,4
Probe 2 (nach 100 Absch.) [at.%]:	13,2	11,3	56,6	18,9
Probe 3 (nach 200 Absch.) [at.%]:	13,0	13	55,6	18,5

die RBS-Untersuchungen einen stöchiometrischen Transfer. Auch nach 200 Abscheidungen bleibt die Stöchiometrie der beiden Elemente in der dünnen Schicht erhalten. Die beiden Elemente As und Se weisen hingegen eine deutliche Abweichung vom Ausgangsmaterial, die sich nach 100 Abscheidungen sogar noch erhöht, auf. Gerade bei dem leicht flüchtigen Element Se konnte eine geringere Menge bereits nach 100 Abscheidungen nachgewiesen werden. Für den weiteren Verlauf der Charakterisierung der Sensoreigenschaften ist diese Abweichung in der Gesamtstöchiometrie der Sensorschicht zu beachten. Hieraus resultieren evtl. Änderungen in der Sensitivität bzw. Langzeitstabilität des zu entwickelnden Cu^{2+} -selektiven Dünnschichtensors (siehe auch Kapitel 4.1.2).

Um die Oberfläche der hergestellten Dünnschichten des Materialsystems *CuAgAsSe* zu untersuchen, wurden REM-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 4.7 stellt eine REM-Aufnahme des Chalkogenidglas-Materialsystems *CuAgAsSe* bei unterschiedlichen Vergrößerungen dar. Die REM-Untersuch-

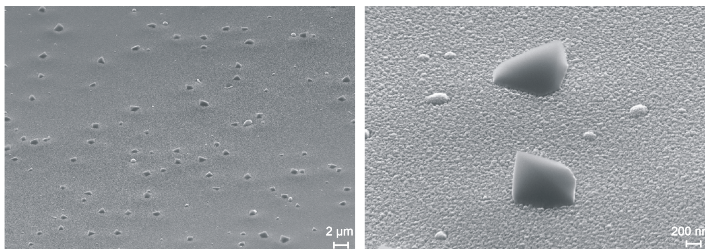


Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen einer Cu^{2+} -selektiven Chalkogenidglas-schicht mit dem Materialsystem *CuAgAsSe* bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

ungen der Oberfläche der Sensorschicht lassen hier eine höhere Rauigkeit als bei den zuvor gezeigten Chalkogenidglas-Materialsystemen $PbSAgIAs_2S_3$ bzw. $CdSAgIAs_2S_3$ erkennen. Die Droplets, die durch den PLD-Prozess verursacht werden, neigen hier nicht zur Bildung einer Tropfenform, sondern zur Bildung "eckiger" Partikel (siehe Abbildung 4.7 (rechts)). Das verwendete Chalkogenidglasmaterial weist hier eher eine Tendenz zur Kristallisierung als zur Glasbildung auf. Hierfür spricht auch die Veränderung der Stöchiometrie des Glasformers beim Übergang in den Dünnschichtzustand.

(d) Silber-selektiver Dünnschichtsensor auf Chalkogenidglasbasis:

Die Herstellung eines Ag^+ -selektiven Dünnschichtsensors wurde im Rahmen dieser Arbeit mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $AgIAs_2S_3$ realisiert. Für den PLD-Prozess konnte für das Material $AgIAs_2S_3$ eine Depositionsrate von $206,2 \pm 13,7 \text{ nm/min}$ ermittelt werden. Die optimierten Parameter des PLD-Prozesses zur Herstellung der Dünnschichtsensoren sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt.

Die Stöchiometrie von Targetmaterial und Dünnschicht wurde mittels RBS-Messungen überprüft. Abbildung 4.8 zeigt das gemessene RBS-Rückstreuungsspektrum mit der korrespondierenden Simulation. Die Dicke der Chalkogenidglasschicht betrug 740 nm . Die schwarze Kurve stellt das gemessene RBS-Rückstreuungsspektrum des Materialsystems $AgIAs_2S_3$ dar. Die zugehörige Simulation der Messergebnisse des RBS-Rückstreuungsspektrums der einzelnen Elemente (Ag, I, As, S) wird durch die rote Kurve repräsentiert. Die Stöchiometrie wurde nach der Deposition direkt nach der Herstellung mit dem neuen Target (Dünnschichtsensor-Probe 1) sowie nach 50 (Dünnschichtsensor-Probe 2) bzw. 100 (Dünnschichtsensor-Probe 3) Abscheidungen für das Chalkogenidglas-Materialsystem $AgIAs_2S_3$ untersucht.

In Tabelle 4.4 sind die ermittelten Werte für das Targetmaterial sowie für die mittels PLD-Prozess hergestellten dünnen Schichten dargestellt. Die in

Tabelle 4.4: Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Targets und der hergestellten Schichten des Chalkogenidglas-Materialsystems $AgIAs_2S_3$.

Zusammensetzung:	Ag	I	As	S
Targetmaterial (neu) [at.%]:	10,5	10,5	31,6	47,4
Probe 1 (neu) [at.%]:	10,5	10,5	31,6	47,4
Probe 2 (nach 50 Absch.) [at.%]:	12,6	10,5	30,8	46,2
Probe 3 (nach 100 Absch.) [at.%]:	16,8	9,5	31,6	42,1

Tabelle 4.4 zusammengefassten Werte belegen für das Targetmaterial sowie für die erste hergestellte dünne Schicht (Dünnschichtsensor-Probe 1) einen idealen stöchiometrischen Transfer des Chalkogenidglasmaterials. Für Probe 3 konnte ein leichter Anstieg von Ag bzw. ein Abfall von S nachgewie-

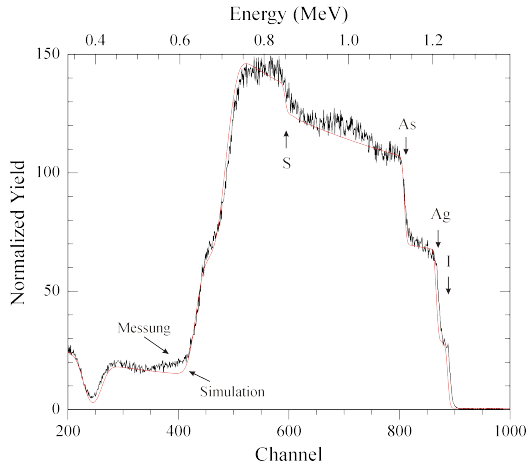


Abbildung 4.8: RBS-Messung und Simulation einer Ag^+ -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $AgIAs_2S_3$ (schwarze Kurve: Messung / rote Kurve: Simulation).

sen werden. Eine REM-Aufnahme der Sensoroberfläche der Ag^+ -selektiven Chalkogenidglasschicht des Materialsystems $AgIAs_2S_3$ bei unterschiedlichen Vergrößerungen zeigt Abbildung 4.9. Die REM-Aufnahme dokumentiert eine homogene geschlossene Sensoroberfläche, die mit Droplets durchzogen ist. In der Vergrößerung (Abbildung 4.9 (rechts)) ist weiterhin die zusammenhängende Schicht mit den tropfenförmigen Droplets erkennbar. Für das verwendete Chalkogenidglas-Materialsystem $AgIAs_2S_3$ ist in Abbildung 4.10 exemplarisch eine Aufnahme eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) dargestellt. Die TEM-Aufnahme zeigt den hergestellten Dünnschnittsensor im Querschnitt. Der Aufbau des Dünnschnittsensors wird im Folgenden von unten nach oben beschrieben: Das Substrat des Sensors besteht aus p-dotiertem Silizium. Als Metallschicht wurde ein System aus Cr und Au verwendet. Die Abgrenzung der beiden Metallschichten ist hier deutlich zu erkennen. Mittels PLD-Prozess wurde das Ag^+ -selektive Chalkogenidglas-Materialsystem $AgIAs_2S_3$ auf die Au-Schicht aufgebracht. Die Aufnahme des TEM lässt hier eine homogene Schnittstelle zwischen dem Metall und der Chalkogenidglasschicht erkennen. Die Chalkogenidglasschicht stellt sich hier als glasartige amorphe Schichtstruktur dar. Innerhalb dieser Schicht sind Cluster im Nanometermaßstab zu erkennen, die aber untereinander keine sichtbare Verbindung (polykristalline Ausprägung) besitzen.

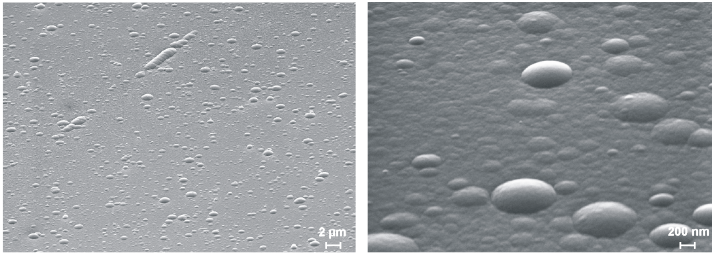


Abbildung 4.9: REM-Aufnahmen einer Ag^+ -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem AgIAs_2S_3 bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

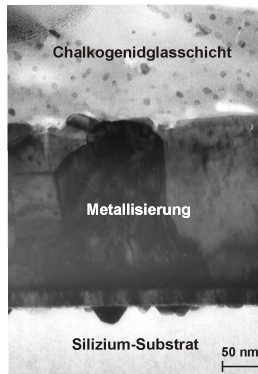


Abbildung 4.10: TEM-Aufnahme einer Ag^+ -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem AgIAs_2S_3 .

(e) Thallium-selektiver Dünnschichtsensor auf Chalkogenidglasbasis:

Als fünftes unterschiedliches Chalkogenidglasmaterial wurde im Rahmen dieser Arbeit das Tl^+ -selektive Material TlIAs_2S_3 auf die Tauglichkeit als Sensormaterial für die μISE hin untersucht. Für den PLD-Prozess konnte eine Depositionsrate von $184,3 \pm 21,6 \text{ nm/min}$ ermittelt werden. Die optimierten Prozessparameter für die Abscheidung der Chalkogenidgläser mittels PLD-Prozess finden sich in Tabelle 3.3. Auch hier wurde der stöchiometrische Transfer des Chalkogenidglases vom Targetmaterial in den Dünnschichtzustand mittels RBS untersucht. Abbildung 4.11 zeigt das gemessene RBS-Rückstreuungsspektrum des Tl^+ -selektiven Chalkogenidglas-Materialsystems TlIAs_2S_3 sowie die Simulation mit einer ermittelten Schichtdi-

cke von 515 nm.

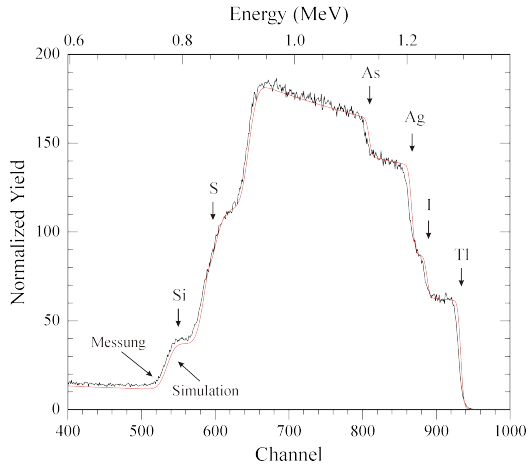


Abbildung 4.11: RBS-Messung und Simulation einer Tl^+ -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $TlAgIAs_2S_3$ (schwarze Kurve: Messung / rote Kurve: Simulation).

Das gemessene RBS-Rückstreupektrum wird durch die schwarze Kurve repräsentiert. Die zugehörige Simulation mit den einzelnen Elementen (Tl, I, Ag, As, S) zeigt die rote Kurve. Die ermittelte Zusammensetzung des Targetmaterials sowie der abgeschiedenen Dünnschicht mit neuem Target (Dünnschichtsensor-Probe 1) und nach 100 Abscheidungen (Dünnschichtsensor-Probe 2) sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Die in Tabelle 4.5 aufgeführten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung der Stöchiometrie des Targetmaterials und der hergestellten Dünnschichten. Der Transfer des Chalkogenidglas vom Targetmaterial in den Dünnschichtzustand ist für das Materialsystem $TlAgIAs_2S_3$ nahezu homogen.

Tabelle 4.5: Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Targets und der hergestellten Schichten des Chalkogenidglas-Materialsystems $TlAgIAs_2S_3$.

Zusammensetzung:	Tl	I	Ag	As	S
Targetmaterial (neu) [at.%]:	10,6	10,6	19,7	19,7	39,4
Probe 1 (neu) [at.%]:	9,4	8,9	20,4	23,0	38,3
Probe 2 (nach 100 Absch.) [at.%]:	9,8	8,6	23,0	19,6	39,1

Zur näheren Untersuchung der Oberfläche des Dünnschichtsensors wurden REM-Aufnahmen des Tl^+ -selektiven Materialsystems $TlAgIAs_2S_3$ erstellt,

welche in Abbildung 4.12 zu sehen sind. Diese Aufnahmen demonstrieren ei-

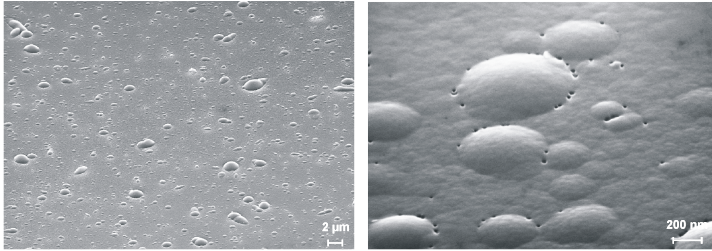


Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen einer Tl^+ -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $TlAgIAs_2S_3$ bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

ne homogene geschlossene Oberfläche der Chalkogenidglasschicht. Auch hier ist die Sensoroberfläche mit Droplets durchzogen. Bei einer höheren Vergrößerung wird die sukzessive Beschichtung der unterschiedlich verteilten Droplets deutlich. Im Gegensatz zu den anderen charakterisierten Chalkogenidglasmaterialien weist das Materialsystem $TlAgIAs_2S_3$ Inhomogenitäten an den Rändern der Droplets auf. Der Durchmesser der Vertiefungen liegt im Bereich von bis zu 40 nm.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt fünf unterschiedliche Chalkogenidglasmaterialien als Targetmaterial für den PLD-Prozess verwendet und physikalisch mittels Profilometrie (zur Bestimmung der Schichtdicke bzw. Depositionsrate), RBS (zur Bestimmung der Stöchiometrie), REM (zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie) und exemplarisch mittels TEM (zur Bestimmung der Schichtmorphologie) untersucht. Die verwendeten Materialien sowie die damit erreichte "Depositionsrate" und das Verhalten der Stöchiometrie bei der Übertragung vom Targetmaterial in den Dünnschichtzustand sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Die erreichten Depositionsraten

Tabelle 4.6: Übersicht über die erreichten Depositionsraten des PLD-Prozesses für unterschiedliche Chalkogenidglasmaterialien (+++: gute Stöchiometrie, ++: Abweichungen im stöchiometrischen Verhalten).

Materialsystem	Selektiv für	Depositionsrate	Stöchiometrie
$CdSAgIAs_2S_3$	Cd^{2+}	$227,0 \pm 10,6 \text{ nm/min}$	+++
$PbSAgIAs_2S_3$	Pb^{2+}	$184,3 \pm 4,7 \text{ nm/min}$	++
$CuAgAsSe$	Cu^{2+}	$173,6 \pm 0,6 \text{ nm/min}$	++
$AgIAs_2S_3$	Ag^+	$206,2 \pm 13,7 \text{ nm/min}$	+++
$TlAgIAs_2S_3$	Tl^+	$184,3 \pm 21,6 \text{ nm/min}$	+++

der verwendeten Chalkogenidglasmaterialien sind miteinander vergleichbar und liegen im Mittel bei etwa 200 nm/min . Für den Transfer des Chalkogenidglasmaterials vom Target in den Dünnschichtzustand konnte eine gute bis sehr gute Übertragung der Stöchiometrie nachgewiesen werden. Bei den Materialien $PbSAgIAs_2S_3$ und $CuAgAsSe$ weicht die Stöchiometrie der abgeschiedenen Dünnschicht- μ ISE leicht vom ursprünglichen Targetmaterial ab. Die Schichtmorphologie der hergestellten Sensormembranen ist miteinander vergleichbar; lediglich beim Cu^{2+} -selektiven Chalkogenidglasmaterial weicht diese ab. Die Oberfläche erscheint hier rauher und die Droplets sind nicht abgerundet bzw. tropfenförmig, sondern treten eher als eckige Partikel auf. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der PLD-Prozess für alle fünf verwendeten Targetmaterialien deren Übertragung in den Dünnschichtzustand gewährleistete.

4.1.2 Elektrochemische Charakterisierung

Nach der Überprüfung der Oberflächen, der Schichtdicken sowie der Stöchiometrie der jeweiligen Sensorchips wurden diese in einen Träger eingebettet, elektrisch kontaktiert und verkapselt (siehe Kapitel 3). Der jeweilige μ ISE-Sensor kann nun elektrochemisch auf die unterschiedlichen Sensoreigenschaften hin überprüft werden (siehe Abbildung 4.1, rechts). Die elektrochemische Charakterisierung der einzelnen μ ISE-Strukturen wurde mittels ionenselektiver Potentiometrie durchgeführt (siehe Kapitel 3). Für die μ ISE-Sensoren wurde zunächst die Sensitivität auf das primär selektive Ion bestimmt. Im Anschluss daran wurden die Ansprechzeit des Dünnschichtsensoren sowie der pH-Bereich und die Hysterese überprüft. Die Bestimmung der sog. Querempfindlichkeit der Sensorstrukturen wurde anhand des Selektivitätskoeffizienten K_{ij} für unterschiedliche Störionen ermittelt. Weiterhin wurde die Langzeitstabilität der hergestellten Sensorstrukturen überprüft. Die elektrochemische Charakterisierung wurde für die jeweiligen μ ISE-Strukturen für den Nachweis von Cd^{2+} -, Pb^{2+} -, Cu^{2+} -, Ag^+ - und Tl^+ -Ionen in Flüssigkeiten durchgeführt, um die Tauglichkeit der hergestellten Sensorstrukturen als Dünnschichtsensoren für die Ionenanalytik zu validieren.

Die durchgeführten Untersuchungen werden nachfolgend exemplarisch am Beispiel des Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsensoren auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $CdSAgIAs_2S_3$ detailliert vorgestellt und für die anderen Materialsysteme zusammengefasst.

(a) Cadmium-selektiver Dünnschichtsensor auf Chalkogenidglas-basis:

Für die Herstellung eines Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsensors wurde das Chalkogenidglas-Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ auf die Sensorstruktur abgeschieden. Für die potentiometrischen Messungen wurde ein Kalibrierstandard entwickelt, um die jeweiligen Sensorparameter bestimmen zu können. Als Basislösung wurde $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l } KNO_3$ -Lösung verwendet, um die Ionenstärke der Lösung festzulegen. Weiterhin wurde der pH-Wert der Kalibrierlösungen auf pH 3 mittels $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l } HNO_3$ -Lösung eingestellt. Für die Messungen wurden zwei unterschiedliche Kalibrierverfahren verwendet. Zum einen wurde die Lösung von einer hohen Schwermetallionenkonzentration zu einer niedrigen Konzentration verdünnt (Verdünnungsmethode). Dieses Verfahren wurde eingesetzt, um die Dünnschichtsensoren in ihrem linearen Arbeitsbereich zu untersuchen und um die Routinekalibrierungen für die Langzeituntersuchungen durchzuführen. Zum anderen wurde zur Basislösung die jeweilige Schwermetalllösung zugegeben (Zusatzmethode). Dieses Verfahren wurde eingesetzt, um die untere Nachweisgrenze der Sensorstrukturen bestimmen zu können. Für die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten Dünnschichtsensoren wurde als Basislösung zur Herstellung der jeweiligen Schwermetallkalibrierlösung $Cd(NO_3)_2$ verwendet. Tabelle 4.7 listet die jeweilige Cd^{2+} -Konzentration (Verdünnungsmethode) und die gemessenen Werte für pH und Leitfähigkeit auf.

Tabelle 4.7: Leitfähigkeit und pH-Wert der verwendeten Kalibrierlösungen am Beispiel des Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsensors.

Cd^{2+} -Konzentration in mol/l	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm
$1 \cdot 10^{-6}$	3,03	11,74
$1 \cdot 10^{-5}$	3,04	11,75
$1 \cdot 10^{-4}$	3,06	11,85
$1 \cdot 10^{-3}$	3,04	11,92
$1 \cdot 10^{-2}$	3,05	13,28

Die Werte in der Tabelle demonstrieren, dass sich bei der jeweiligen Messung nur die Cd^{2+} -Konzentration ändert. Der pH-Wert und die Leitfähigkeit bleiben nahezu konstant.

Ein wichtiger Sensorparameter ist die Sensitivität. Sie gibt die Änderung der Zellspannung ΔU des Sensors pro Konzentrationsdekade an ($\frac{\Delta U}{c}|_{Dek.}$). Die Lösung wurde bei der Messung permanent gerührt, um Sättigungs- bzw. Anreicherungseffekte von Ionen an der Oberfläche des Dünnschichtsensors zu vermeiden [27]. In Abbildung 4.13 ist eine solche Messung zur Überprüfung des dynamischen Sensorsignals gezeigt. Nach Erreichen eines stabilen Sensorsignals mit Basislösung wurde die Cd^{2+} -Konzentration von $8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$

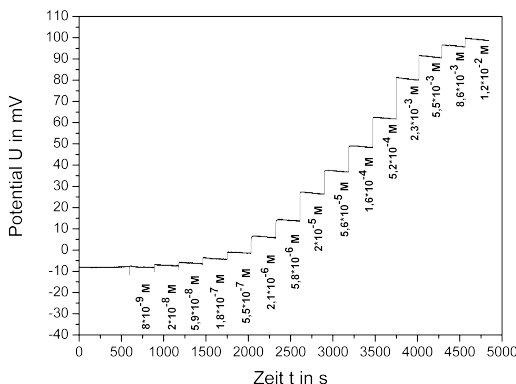


Abbildung 4.13: Dynamische Sensorantwort eines Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtensors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $\text{CdSAgIAS}_2\text{S}_3$.

auf $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ erhöht. Die Messzeit für jede Konzentration lag bei 5 Minuten. Die Ansprechzeit des Sensors t_{90} konnte für die konzentrierte Lösung mit 30 s bestimmt werden. Bei verdünnter Lösung liegt diese Zeit teilweise im Bereich zwischen 1-2 Minuten. Zur besseren Darstellung der Messwerte bedient man sich der sog. Kalibrierkurve. Hier wird das Sensorsignal als Funktion der Cd^{2+} -Konzentration aufgetragen. Abbildung 4.14 zeigt die Kalibrierkurve eines Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtensors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $\text{CdSAgIAS}_2\text{S}_3$. Die Konzentrationswerte korrespondieren mit den in Abbildung 4.13 dargestellten Werten. Im linearen Arbeitsbereich ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ bis $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) des Dünnschichtensors konnte eine Sensitivität von $25,5 \pm 0,5 \text{ mV/pCd}$ ermittelt werden. Die Sensitivitäten aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dünnschichtsensoren für den Nachweis von Cd^{2+} lagen im Bereich zwischen $25\text{--}28 \text{ mV/pCd}$. Dies entspricht dem Nernstischen-Verhalten für zweiwertige Ionen und ist in guter Übereinstimmung mit den ermittelten Sensitivitäten für die konventionellen Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis. Arbeiten von Legin et al. konnten mit einer solchen Bulk-Elektrode eine Sensitivität von $26 \pm 2 \text{ mV/pCd}$ nachweisen [217]. Für die untersuchten Dünnschichtsensoren konnte darüber hinaus eine untere Nachweisgrenze von etwa $4\text{--}7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ ermittelt werden. Im Vergleich dazu liegen die ermittelten Werte für die untere Nachweisgrenze der Dünnschichtsensoren etwa eine halbe Konzentrationsdekade höher als die Werte der konventionellen Bulk-Elektroden. Dies kann auf unterschiedliche Verfahren bei der Auswertung zurückgeführt werden. Weiterhin können die Messwerte bei Messungen in unterschiedlicher pH-Konzentration der Messlösung abweichen [218]. Die hergestellten Dünnschichtsensoren wiesen eine

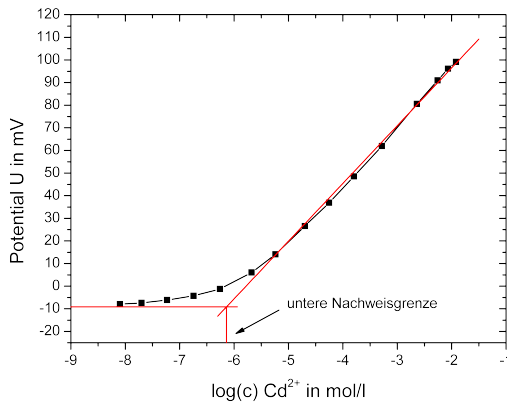


Abbildung 4.14: Kalibrierkurve eines Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsenors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $CdSAgIAs_2S_3$.

gute Signalstabilität und Reproduzierbarkeit der Sensitivitäten auf, was gerade im Hinblick auf die spätere Integration in Sensorarraysysteme von Bedeutung ist.

Ein weiterer wichtiger Parameter des Dünnschichtsenors für praxistaugliche Applikationen ist die Ermittlung des sog. pH-Einsatzbereiches. Dieser Bereich gibt an, für welche pH-Werte das Messsignal unabhängig von Änderungen des pH-Wertes in der Messlösung ist. Die Messungen wurden mit unterschiedlichen pH-Werten im Bereich von pH 1 bis pH 8 bei zwei unterschiedlichen Cd^{2+} -Konzentrationen validiert. Abbildung 4.15 zeigt exemplarisch das Ergebnis dieser Untersuchung, bei der die Ionenstärke mittels $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l } KNO_3$ -Lösung fest eingestellt wurde. Die Sensordaten wurden bei Cd^{2+} -Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ und $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ermittelt. Der jeweilige pH-Wert wurde mittels Kaliumhydroxid-Lösung (KOH) bzw. Salpetersäure (HNO_3) eingestellt. Der starke Anstieg des Sensorsignals bei niedrigen pH-Werten (pH < 2,5) kann, wie in der Literatur beschrieben, u.a. auf partielle Auflösungserscheinungen der Sensormembran zurückgeführt werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass das Potential bei sehr niedrigen pH-Werten durch die Referenzelektrode zusätzlich beeinflusst wird. In Richtung alkalischer pH-Wertänderungen (pH > 6) kann sich die Ausfällung von Metallhydroxiden auf das Sensorsignal störend auswirken [126, 219]. Wie Abbildung 4.15 belegt, konnte für den Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsensor ein pH-Bereich, bei dem das Sensorsignal unabhängig vom pH-Wert vorliegt, zwischen pH 2,5 und pH 6 ermittelt werden. Ein weiterer Parameter ist die Hysterese des Sensorsignals. Die Kalibrierung des Dünnschichtsenors erfolgte zunächst von niedriger Cd^{2+} -Konzentration zu hoher Cd^{2+} -

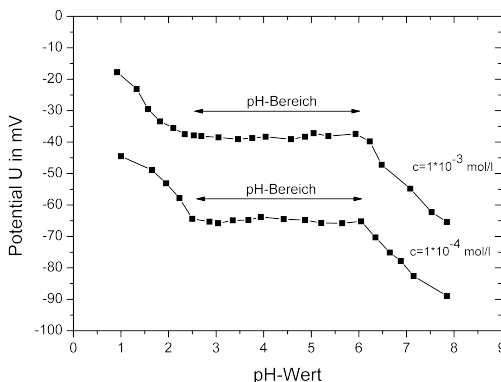


Abbildung 4.15: pH-Abhängigkeit des Messsignals eines Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtensors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $CdAgIAs_2S_3$ bei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen.

Konzentration. Nach dieser Messreihe wurde die Kalibrierung in umgekehrter Reihenfolge wiederholt. Abbildung 4.16 zeigt exemplarisch eine Untersuchung zur Hysterese des Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtensors. Die Messungen erfolgten hier im linearen Arbeitsbereich des Dünnschichtensors im Cd^{2+} -Konzentrationsbereich zwischen $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ und $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. Die Messungen ergaben, dass die Hysterese für die einzelnen Messpunkte teilweise bei $<1 \text{ mV}$ lag. Es konnten somit keine konzentrationsabhängigen Hystereseeffekte nachgewiesen werden. Für die Analyse von Schwermetallen in Flüssigkeiten ist dies eine wichtige Sensoreigenschaft, da in diesem Fall das Sensorsignal nicht durch "Anreicherungseffekte" verfälscht werden kann. Für die konventionellen Bulk-Elektroden für den Nachweis von Cd^{2+} -Ionen sollten sich laut Literaturangaben keine Hystereseeffekte durch die Reproduzierbarkeit des Sensorsignals zeigen [127, 220]. Die Drift des Messsignals bei den Routinekalibrierungen des Dünnschichtensors konnte zu $1,5 \text{ mV/Tag}$ ermittelt werden.

Gerade im Hinblick auf "selektive" Sensoren bzw. Sensorsysteme ist der Begriff der Querempfindlichkeit von hoher Bedeutung. Die Querempfindlichkeit eines Sensors sagt aus, wie die Sensormembran auf Störionen reagiert. Quantifizieren lässt sich die Querempfindlichkeit durch den Selektivitätskoeffizienten K_{ij} . Im Rahmen dieser Arbeit wurde K_{ij} mittels der Methode der konstanten Störionenkonzentration bestimmt. Bei dieser Methode wird die Konzentration der Störionen c_j für die Dauer der gesamten Messung konstant gehalten. Die Konzentration der Primärionen (hier Cd^{2+}) wird variiert [40, 41, 182, 183]. Als Messlösungen mit konstanter Störionenkonzentration

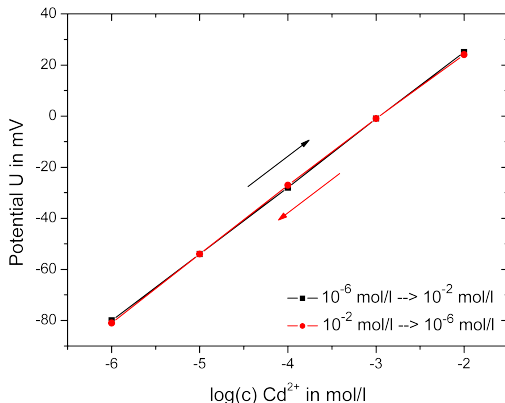


Abbildung 4.16: Hystereseverhalten des Messsignals eines Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsenors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $CdSAgIAs_2S_3$.

wurden u.a. Lösungen mit Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Ag^{+} , Hg^{2+} und Ca^{2+} -Ionen verwendet. Der untersuchte Konzentrationsbereich der Störionen lag im Bereich zwischen $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$ und $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Abbildung 4.17 zeigt exemplarisch eine Kalibrierkurve des Dünnschichtsenors ohne Anwesenheit von Störionen sowie eine Kalibrierkurve mit einer konstanten Ni^{2+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ zur Bestimmung von K_{ij} bzw. $K_{Cd/Ni}$. Zur Ermittlung des Selektivitätskoeffizienten wird jeweils an den linearen Arbeitsbereich der Elektrode und an den Bereich ohne Elektrodenreaktion eine Tangente angelegt. Im Schnittpunkt der beiden extrapolierten Tangenten wird das Sensorsignal sowohl von den Störionen mit der Konzentration c_j als auch vom Mession mit der Konzentration c_i generiert. Die Berechnung des Selektivitätskoeffizienten mit der Methode der konstanten Störionenkonzentration lässt sich mit folgender Gleichung durchführen:

$$K_{ij} = \left(\frac{c_i}{c_j} \right)^{z_i/z_j} \quad (4.1)$$

Im Schnittpunkt der extrapolierten Tangenten sind die Werte für c_j und c_i bekannt; z_i sowie z_j bezeichnen jeweils die Wertigkeiten des Primär- bzw. Störions, somit lässt sich K_{ij} berechnen. Die Literaturwerte sind meist in logarithmischen Angaben dargestellt. Um die Werte direkt vergleichen zu können, wird der negative dekadische Logarithmus des Selektivitätskoeffizienten pK_{ij} verwendet. Es gilt:

$$pK_{ij} = -\log(K_{ij}) \quad (4.2)$$

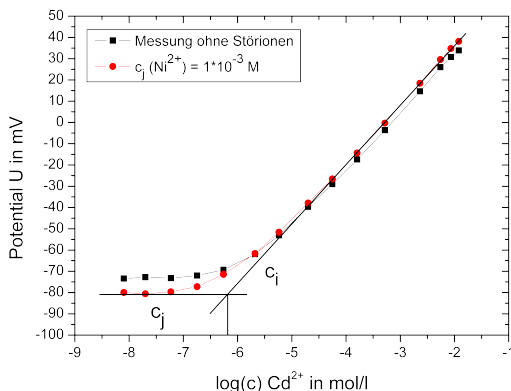


Abbildung 4.17: Bestimmung des Selektivitätskoeffizienten eines Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsenors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $CdSAglAs_2S_3$.

Die formale Beschreibung in der gezeigten Gleichung wäre durch das Einsetzen der jeweiligen Aktivitätswerte (a_i bzw. a_j) gegeben. Da aber die Ionenstärke der Lösung mittels 0,1 mol/l KNO_3 -Lösung eingestellt wurde, kann hier mit den jeweiligen Konzentrationswerten gerechnet werden. In der in Abbildung 4.17 dargestellten Messung konnte für Ni^{2+} ein pK_{ij} von 3,13 bestimmt werden. Je kleiner der Wert von pK_{ij} , desto stärker wird das Sensorsignal durch die Störionen zusätzlich beeinflusst. Die Ergebnisse für die anderen untersuchten Störionen werden in Tabelle 4.8 dargestellt. Befinden sich Ag^+ -, Hg^{2+} -, bzw. Cu^{2+} -Ionen in der Messlösung, wird das Messsignal deutlich gestört und es lässt sich kein Wert für pK_{ij} bestimmen. An der Sensormembran finden irreversible Reaktionen mit dem in der Sensormembran enthaltenen Ag sowie dem vorhandenen S statt, die die Potentialbildung nachhaltig stören [154, 220].

Eine weitere wichtige Sensoreigenschaft ist die Langzeitstabilität des entwickelten Dünnschichtsenors. Im Vergleich zu kristallinen bzw. polykristallinen Schwermetallsensoren sowie Schwermetallelektroden auf der Basis von PVC-Membranen mit inkorporierten Ionophoren (siehe Kapitel 2.1.4) ist die Stabilität ein entscheidender Vorteil der Chalkogenidgläser (siehe Bulk-Elektroden). Für den Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsensor wurde hierzu die Sensitivität über einen Zeitraum von 200 Tagen bestimmt. Abbildung 4.18 zeigt exemplarisch das Ergebnis dieser Messungen. Dargestellt ist hier die mittlere Cd^{2+} -Empfindlichkeit des Dünnschichtsenors als Funktion der Messzeit. Innerhalb der ersten 40 Tage der Untersuchungen wurde jeden 2. Tag eine Kalibrierung der Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsenors durchgeführt.

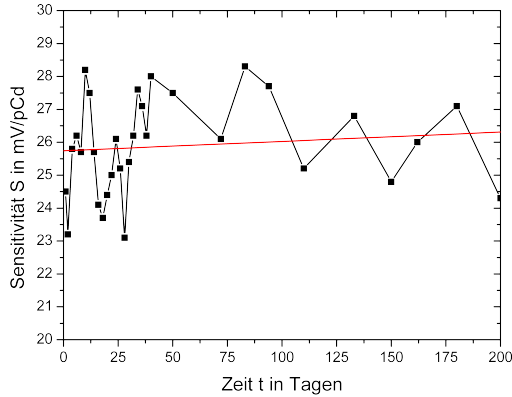


Abbildung 4.18: Langzeitstabilität eines Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsen-
sors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems
 $CdSAgIAS_2S_3$.

Die Werte für die mittlere Cd^{2+} -Empfindlichkeit des Sensors liegen zwischen 23 mV/pCd und 29 mV/pCd . Der Dünnschichtsensor zeigt über einen Zeitraum von 200 Tagen eine stabile Sensitivität, die sich im Bereich des theoretischen Nernstschen-Verhaltens befindet. Die gemittelte, mittlere Sensitivität über den gesamten Messzeitraum liegt bei $25,3 \pm 1,5\text{ mV/pCd}$. Guessous et al. zeigten für einen mittels Elektronenstrahlverdampfer hergestellten Dünnschichtsensor auf der Basis eines vergleichbaren Chalkogenidglassystems eine Stabilität von 25 Tagen [146]. Es konnte somit demonstriert werden, dass die mittels PLD-Technik hergestellten Dünnschichtsensoren auf Chalkogenidglasbasis eine hohe Stabilität gegenüber Schwermetallen in Lösung besitzen.

Für weitere Untersuchungen von Degradationseffekten der Sensorschichten wurden im Rahmen dieser Arbeit feldefektbasierte EIS-Strukturen verwendet. Im Gegensatz zu den hergestellten μ ISE-Strukturen, die nach der Herstellung in einen Träger eingebettet, elektrisch kontaktiert und verkapselt werden, werden die EIS-Strukturen direkt in die Messzelle eingebracht und können auch wieder als Einzelchip entfernt und während des kompletten Messzyklus von mehreren Wochen bzw. Monaten sowohl physikalisch als auch elektrochemisch charakterisiert werden. Dies vereinfacht die Materialcharakterisierung deutlich. Die durchgeführten Untersuchungen werden in Kapitel 4.3.1 vorgestellt.

Tabelle 4.8 fasst den Vergleich der elektrochemischen Parameter zwischen den konventionellen Bulk-Elektroden aus Chalkogenidglas für den Nachweis von Cd^{2+} -Ionen in Flüssigkeiten sowie den mittels PLD-Prozess hergestellten

Dünnschichtsensoren zusammen.

Tabelle 4.8: Vergleich der Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der konventionellen Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis und der neuartigen μ ISE-Strukturen am Beispiel des Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasmaterials.

Sensorstruktur:	konventionelle Bulk-Elektrode	neuartige μ ISE-Struktur
Sensitivität [mV/pCd]:	26 – 28	25 – 28
Stabilität [Tage]:	–	> 200
Ansprechzeit [s]:	< 60	< 60
untere NWG [mol/l]:	$1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Selektivitätskoef. pK_{ij} :	Pb^{2+} : –1,48 Zn^{2+} : 4,00 Ni^{2+} : 3,00 Fe^{2+} : 2,69 Ca^{2+} : 3,00	Pb^{2+} : –1,52 Zn^{2+} : 3,39 Ni^{2+} : 3,13 Fe^{2+} : 2,39 Ca^{2+} : 4,49
pH-Bereich:	2 – 7	\sim 2,5 – 6

Der Vergleich der konventionellen Bulk-Elektrode mit der neuartigen μ ISE-Struktur für den Nachweis von Cd^{2+} -Ionen in Flüssigkeiten zeigt, dass die einzelnen Sensorparameter in weiten Teilen nahezu identisch übereinstimmen. Die Sensitivitäten, die Ansprechzeiten sowie die unteren Nachweisgrenzen sind direkt miteinander vergleichbar. Bei den Selektivitätskoeffizienten weichen die Werte für Ca^{2+} - sowie Zn^{2+} -Ionen geringfügig voneinander ab. Der pH-Bereich ist bei den μ ISE-Strukturen etwas kleiner (2,5-6) als bei den konventionellen Bulk-Elektroden (2-7) [128]. Die Stabilität der jeweiligen Sensorstrukturen lässt sich nur indirekt miteinander vergleichen. Für die μ ISE-Struktur konnte hier eine Stabilität des Sensors von bis zu 200 Tagen nachgewiesen werden. Bei den konventionellen Bulk-Elektroden ist die Sensormembran wesentlich dicker (z.B. 5 mm). Die Bulk-Elektroden können bei einem Abfall der Sensitivität durch einen Polierprozess wieder "aufgefrischt" werden. Dies ist bei den μ ISE-Strukturen nicht möglich. Die Einsatzdauer der Bulk-Elektroden, die für eigene Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, liegt bei mittlerweile mehr als 3 Jahren.

Die Untersuchungen an den Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtelektroden auf Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $CdSAgIAs_2S_3$ haben ergeben, dass die Möglichkeit besteht, Sensormembranen mittels PLD-Prozess herzustellen und als Sensorstruktur in Flüssigkeiten zu verwenden. Ein abschließender Vergleich wird in Kapitel 4.5 gezogen.

(b) Blei-selektiver Dünnschichtsensor auf Chalkogenidglasbasis:

Für die Herstellung eines Pb^{2+} -selektiven Dünnschichtsensoren auf Chalkogenidglasbasis wurde das Materialsystem $PbSAgIAs_2S_3$ verwendet. Die elektrochemische Charakterisierung der Pb^{2+} -selektiven μ ISE-Strukturen wurde mittels ionenselektiver Potentiometrie in $Pb(NO_3)_2$ -Lösung durchgeführt. Die Sensitivität der untersuchten Dünnschichtsensoren liegt im Bereich zwischen $25 - 29 \text{ mV/pPb}$. Dies entspricht dem theoretischen Nernstschen-Verhalten für zweiwertige Ionen. Auch im Vergleich zu konventionellen Pb^{2+} -selektiven Bulk-Elektrodensystemen auf Chalkogenidglasbasis sowie ersten Experimenten für die Herstellung eines Pb^{2+} -selektiven Dünnschichtsensoren mittels PLD-Prozess zeigen die erreichten Werte eine gute Übereinstimmung [217, 219]. Legin et al. konnten beispielsweise für die konventionellen Pb^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis eine Sensitivität von $28 \pm 2 \text{ mV/pPb}$ nachweisen [217].

In Abbildung 4.19 wird exemplarisch eine Kalibrierkurve eines Pb^{2+} -selektiven Dünnschichtsensoren dargestellt. Das Sensorsignal wurde im Konzentrations-

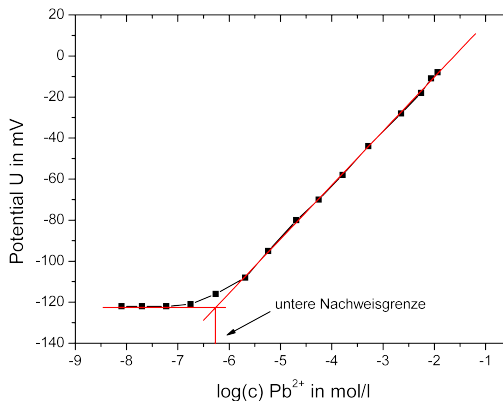


Abbildung 4.19: Kalibrierkurve eines Pb^{2+} -selektiven Dünnschichtsensoren auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $PbSAgIAs_2S_3$.

bereich zwischen $8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$ und $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ untersucht. Für den untersuchten Sensor konnte im linearen Arbeitsbereich eine Sensitivität von $26,3 \pm 0,4 \text{ mV/pPb}$ ermittelt werden. Die untere Nachweisgrenze konnte auf $5,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ bestimmt werden. Für die Pb^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden konnten Mourzina et al. eine untere Nachweisgrenze von $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ ermitteln [219]. Da die Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt wurden, können hier Abweichungen auftreten. Die Ansprechzeit des Dünnschichtsensoren liegt bei hohen Konzentrationen im Bereich von $< 30 \text{ s}$, bei

niedrigen Konzentrationen bei 1-2 Minuten. Der pH-Bereich des Sensors, in dem das Messsignal nahezu unabhängig vom pH-Wert ist, konnte zwischen pH 2 und pH 7 bestimmt werden. Für die Pb^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden ist ein pH-Bereich zwischen 2 und 6 publiziert [219]. Die Hysteresis des Pb^{2+} -selektiven Dünnschichtensors bei Messungen zwischen hoher Konzentration und niedriger Konzentration liegt bei $< 1\text{ mV}$. Es konnten hier keine konzentrationsabhängigen Hystereseeffekte beobachtet werden. Die Drift des Messsignals bei den Routinekalibrierungen des Dünnschichtensors konnte zu 1 mV/Tag ermittelt werden. Bei den Untersuchungen zur Querempfindlichkeit der Pb^{2+} -selektiven Dünnschichtsensoren wurden die Selektivitätskoeffizienten für Cd^{2+} -, Zn^{2+} -, Ni^{2+} -, Ca^{2+} - und Fe^{2+} -Ionen bestimmt. Die ermittelten Werte für pK_{ij} sind in Tabelle 4.9 aufgeführt. Die bestimmten Messwerte für Cd^{2+} -, Zn^{2+} -, Ni^{2+} -, Ca^{2+} -Ionen sind in guter Übereinstimmung mit den Daten der Pb^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden [219]. Befinden sich Ag^+ -, Hg^{2+} , bzw. Cu^{2+} -Ionen in der Messlösung, wird das Messsignal deutlich gestört. Eine Erklärung hierzu findet sich bei den Untersuchungen an den Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsensoren. Die Langzeitstabilität der Dünnschichtsensoren liegt bei derzeit >200 Tagen. Die bestimmten Sensorparameter sind mit denen der konventionellen Pb^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis vergleichbar [219]. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung des Pb^{2+} -selektiven Dünnschichtensors sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

(c) Kupfer-selektiver Dünnschichtsensor auf Chalkogenidglasbasis:

Die Realisierung eines Dünnschichtensors für den Nachweis von Cu^{2+} -Ionen in Flüssigkeiten auf der Basis von Chalkogenidglasschichten erfolgte mit dem Materialsystem $CuAgAsSe$. Die elektrochemischen Untersuchungen wurden mittels $Cu(NO_3)_2$ -Lösungen durchgeführt. Die Sensitivität der untersuchten Cu^{2+} -selektiven Dünnschichtsensoren liegt zwischen $27 - 32\text{ mV/pCu}$. Dies entspricht teilweise dem sog. "super"-Nernstschen-Verhalten und ist vergleichbar mit den konventionellen Cu^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis [126, 217]. Vlasov et al. konnten für die konventionellen Bulk-Elektroden eine Sensitivität von $\sim 30\text{ mV/pCu}$ [126] nachweisen. Legin et al. zeigten für Cu^{2+} -selektive Bulk-Elektroden eine Sensitivität von $33 \pm 2\text{ mV/pCu}$ [217].

In Abbildung 4.20 ist exemplarisch eine Kalibrierkurve eines Cu^{2+} -selektiven Dünnschichtensors mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $CuAgAsSe$ dargestellt. Die Messung erfolgte bei Ionenkonzentrationen im Bereich zwischen $8 \cdot 10^{-9}\text{ mol/l}$ und $1,2 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$. Für den linearen Arbeitsbereich des Dünnschichtensors konnte eine Sensitivität von $28,6 \pm 0,2\text{ mV/pCu}$ ermittelt werden. Die untere Nachweisgrenze konnte auf $4,5 \cdot 10^{-7}\text{ mol/l}$ bestimmt werden. Vlasov et al. konnten bei den Cu^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden eine untere Nachweisgrenze von $\sim 1 \cdot 10^{-7}\text{ mol/l}$ zeigen [126]. Bei weiteren

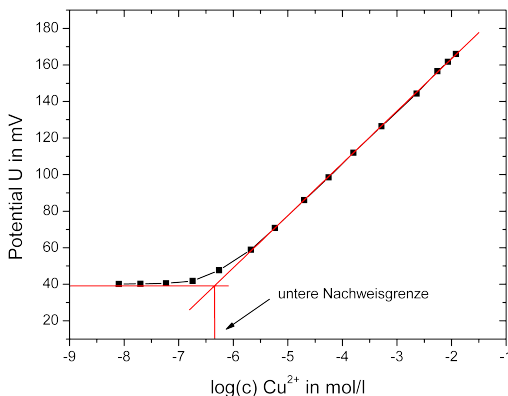


Abbildung 4.20: Kalibrierkurve eines Cu^{2+} -selektiven Dünnschichtsenors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems CuAgAsSe .

Untersuchungen an den Dünnschichtsensoren konnte ebenfalls eine untere Nachweisgrenze von $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ nachgewiesen werden. Die Ansprechzeit des Sensors liegt bei hohen Konzentrationen im Bereich von 30 s, bei niedrigen Konzentrationen bei 1-2 Minuten. Der pH-Bereich des Sensors, in dem das Messsignal nahezu unabhängig vom pH-Wert ist, konnte zwischen pH 2 und pH 6 bestimmt werden. Bei den Cu^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden liegt der ermittelte pH-Bereich zwischen 2 und 7 [126]. Die Hysterese des Cu^{2+} -selektiven Dünnschichtsenors bei Messungen zwischen hoher Konzentration und niedriger Konzentration liegt bei $< 1 \text{ mV}$. Zur Untersuchung der Querempfindlichkeit der Dünnschichtsensoren wurden die Selektivitätskoeffizienten für Pb^{2+} -, Cd^{2+} -, Zn^{2+} -, Ni^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen bestimmt. Die ermittelten Werte für pK_{ij} sind in Tabelle 4.9 dargestellt. Die Werte der Selektivitätskoeffizienten für Pb^{2+} -, Cd^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen stimmen nahezu mit den publizierten Werten der Bulk-Elektroden überein. Bei den Selektivitätskoeffizienten für Zn^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen weichen die Werte geringfügig ab [126]. Die Drift des Messsignals bei den Routinekalibrierungen des Dünnschichtsenors konnte zu 1 mV/Tag ermittelt werden. Die bestimmten Sensorparameter sind mit Ergebnissen aus Arbeiten mit einem abweichenden Cu^{2+} -selektiven Chalkogenidglassystem vergleichbar [126]. Befinden sich Ag^+ - bzw. Hg^{2+} -Ionen in der Messlösung, wird das Messsignal deutlich und irreversibel gestört. Eine Erklärung hierzu findet sich bei den untersuchten Cd^{2+} -selektiven μISE -Strukturen. Die Langzeitstabilität des Cu^{2+} -selektiven Dünnschichtsenors liegt bei derzeit > 200 Tagen. Änderungen der Sensorparameter der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Abweichung in der Stöchiometrie der hergestellten Dünnschichten im Vergleich zum Targetmaterial

konnten signifikant nicht festgestellt werden. Auffällig sind allerdings die Abweichungen vom Nernstschen-Verhalten bei den ermittelten Sensitivitäten. Nach [126] sind Cu und Ag für die Potentialbildung verantwortlich. Beim PLD-Prozess werden die Anteile an Cu und Ag stöchiometrisch abgeschieden. Änderungen konnten nur bei den Anteilen an As und Se beobachtet werden. Dies führt, wie die physikalische Charakterisierung gezeigt hat, eher zur Kristallisierung des Materials als zur Glasbildung. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung des Cu^{2+} -selektiven Dünnschichtsenors sind in Tabelle 4.9 dargestellt.

(d) Silber-selektiver Dünnschichtsensor auf Chalkogenidglasbasis:

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dünnschichtsensoren auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems AgIAs_2S_3 für den Nachweis von Ag^+ -Ionen in Flüssigkeiten untersucht. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte mittels ionenselektiver Potentiometrie in AgNO_3 -Lösung.

Abbildung 4.21 zeigt eine typische Kalibrierkurve eines Ag^+ -selektiven Dünnschichtsenors auf Chalkogenidglasbasis. Die beschriebene Messung wurde im Konzentrationsbereich zwischen $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ und $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ durchgeführt. Die Sensitivität konnte auf $58,2 \pm 0,5 \text{ mV/pAg}$ bestimmt werden. Dies entspricht dem Nernstschen-Verhalten für einwertige Ionen.

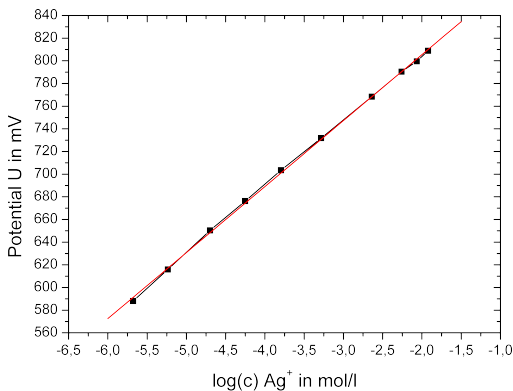


Abbildung 4.21: Kalibrierkurve eines Ag^+ -selektiven Dünnschichtsenors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems AgIAs_2S_3 .

Für die untersuchten Sensoren konnte eine Sensitivität im Bereich zwischen 55 mV/pAg bis 60 mV/pAg ermittelt werden. Für die Ag^+ -selektiven Bulk-Elektroden mit einer ähnlichen Zusammensetzung konnte eine Sensitivität von $59,1 - 59,7 \text{ mV/pAg}$ ermittelt werden [127]. Die untere Nachweisgrenze lag bei den untersuchten μ ISE-Strukturen bei $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$. Bei den

Bulk-Elektroden für den Ag^+ -Nachweis konnte eine untere Nachweisgrenze von $1 - 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ belegt werden. Die Ansprechzeit des Sensors liegt bei hohen Konzentrationen im Bereich von $< 30 \text{ s}$, bei niedrigen Konzentrationen bei etwa 1 Minute. Der pH-Bereich des Sensors, in dem das Messsignal nahezu unabhängig vom pH-Wert ist, konnte zwischen pH 2 und pH 6 bestimmt werden. Die Hysterese des Ag^+ -selektiven Dünnschichtensors bei Messungen zwischen hoher Konzentration und niedriger Konzentration liegt bei $< 1 \text{ mV}$. Die Drift des Messsignals bei den Routinekalibrierungen des Dünnschichtensors konnte zu 2 mV/Tag ermittelt werden. Zur Untersuchung der Querempfindlichkeit der Dünnschichtsensoren wurden die Selektivitätskoeffizienten für Pb^{2+} -, Cd^{2+} -, Zn^{2+} -, Ni^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen bestimmt. Die ermittelten Werte für pK_{ij} sind in Tabelle 4.10 aufgeführt. Die Langzeitstabilität des Ag^+ -selektiven Dünnschichtensors liegt bei derzeit 100 Tagen. Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen sind ebenfalls in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

(e) Thallium-selektiver Dünnschichtsensor auf Chalkogenidglasbasis:

Die charakterisierten Tl^+ -selektiven Dünnschichtsensoren basieren auf dem Chalkogenidglas-Materialsystem $TlAgIAs_2S_3$. Die elektrochemischen Untersuchungen wurden mittels ionenselektiver Potentiometrie in $TlNO_3$ -Lösung durchgeführt. Die Sensitivität der untersuchten Tl^+ -selektiven Dünnschichtsensoren liegt im Bereich zwischen $54 - 60 \text{ mV/pTl}$. Die erreichten Werte sind mit dem Nernstschen-Verhalten für einwertige Ionen vergleichbar. Arbeiten von Miloshova et al. zeigten bei einem nicht näher definierten Tl^+ -selektiven Bulk-Elektrodenmaterial auf Chalkogenidglasbasis mit einer Dicke von $2 - 3 \text{ mm}$ sowie einem Durchmesser von $6 - 8 \text{ mm}$ eine Sensitivität in vergleichbarer Nitratlösung zwischen $42 - 50 \text{ mV/pTl}$ [133].

In Abbildung 4.22 ist exemplarisch eine typische Kalibrierkurve dargestellt. Die Sensitivität wurde im Konzentrationsbereich zwischen $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ und $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ untersucht. Der Dünnschichtsensor zeigt hier eine Sensitivität von $57,6 \pm 1,9 \text{ mV/pTl}$. Die untere Nachweisgrenze des Tl^+ -selektiven Dünnschichtensors konnte auf $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ bestimmt werden. Die Ansprechzeit des Sensors liegt bei hohen Konzentrationen im Bereich von 30 s , bei niedrigen Konzentrationen bei 1-2 Minuten. Der pH-Bereich, in dem das Messsignal nahezu unabhängig vom pH-Wert ist, liegt zwischen pH 2 und pH 5. Die Hysterese des Dünnschichtensors bei Messungen zwischen hoher Konzentration und niedriger Konzentration liegt bei $< 1 \text{ mV}$. Im Vergleich dazu stellten Miloshova et al. eine untere Nachweisgrenze von $\sim 10^{-7} \text{ mol/l}$, eine Hysterese von $< 1 \text{ mV}$ sowie einen pH-Bereich zwischen 2 - 9 fest [133]. Da kein Materialsystem angegeben wurde, ist ein unmittelbarer Vergleich der einzelnen Sensorparameter schwierig.

Die Drift des Messsignals bei den Routinekalibrierungen des Dünnschicht-

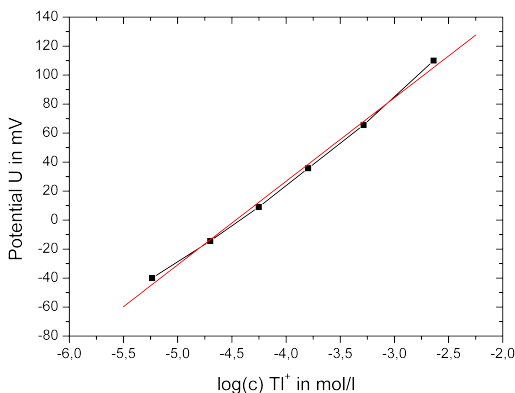


Abbildung 4.22: Kalibrierkurve eines Tl^+ -selektiven Dünnschichtsenors auf der Basis des Chalkogenidglas-Materialsystems $TlIAgIAS_2S_3$.

sensors konnte zu $2\text{ mV}/\text{Tag}$ ermittelt werden. Die Selektivitätskoeffizienten wurden für Pb^{2+} -, Cd^{2+} -, Zn^{2+} -, Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen untersucht. Die ermittelten Werte für pK_{ij} sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Befinden sich Ag^+ -, Hg^{2+} - bzw. Cu^{2+} -Ionen in der Messlösung, wird das Messsignal irreversibel gestört. Eine Erklärung findet sich bei den untersuchten Cd^{2+} -selektiven μ ISE-Strukturen. Die Langzeitstabilität liegt bei derzeit 160 Tagen. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung des Tl^+ -selektiven Dünnschichtsenors sind in Tabelle 4.10 dargestellt.

Tabelle 4.9: Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der Dünnschichtsenoren mit PLD-abgeschiedenem Chalkogenidglas für den Nachweis von zweiwertigen Schwermetallionen in Flüssigkeiten.

Nachweis von:	Cd^{2+} -Ionen	Cu^{2+} -Ionen	Pb^{2+} -Ionen
Sensitivität [mV/pX]:	25 – 28	27 – 32	25 – 29
Stabilität [Tage]:	> 200	> 230	> 230
Ansprechzeit [s]:	< 60	< 60	< 60
untere NWG [mol/l]:	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Selektivitätskoef. pK_{ij} :	Pb^{2+} : -1,52	Pb^{2+} : 4,14	Cd^{2+} : 1,51
	Zn^{2+} : 3,39	Cd^{2+} : 4,68	Zn^{2+} : 4,30
	Ni^{2+} : 3,13	Zn^{2+} : 5,64	Ni^{2+} : 3,68
	Fe^{2+} : 2,39	Ni^{2+} : 5,09	Ca^{2+} : 4,62
	Ca^{2+} : 4,49	Ca^{2+} : 5,00	Fe^{2+} : 3,52
pH-Bereich:	2,5 – 6	2 – 6	2 – 7

Tabelle 4.10: Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der Dünnschichtsensoren mit PLD-abgeschiedenem Chalkogenidglas für den Nachweis von einwertigen Schwermetallionen in Flüssigkeiten.

Nachweis von:	Ag^+ -Ionen	Tl^+ -Ionen
Sensitivität [mV/pX]:	55 – 60	54 – 60
Stabilität [Tage]:	> 100	> 160
Ansprechzeit [s]:	< 60	< 60
untere NWG [mol/l]:	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Selektivitätskoef. pK_{ij} :	Pb^{2+} : 4,35	Pb^{2+} : 2,00
	Cd^{2+} : 3,22	Cd^{2+} : 2,00
	Zn^{2+} : 5,42	Zn^{2+} : 3,01
	Ni^{2+} : 5,66	Ni^{2+} : 2,80
	Fe^{3+} : 4,89	Cu^{2+} : 0,20
pH-Bereich:	2 – 6	2 – 5

4.2 μ ISE-Sensorarraystrukturen

Die erfolgreiche Herstellung der Dünnschichtsensoren auf Chalkogenidglasbasis mittels PLD-Prozess für den Nachweis von Cd^{2+} -, Pb^{2+} -, Cu^{2+} -, Ag^+ - und Tl^+ -Ionen in Flüssigkeiten macht eine weitere Miniaturisierung zu integrierten Sensorarraystrukturen möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb unterschiedliche Sensorarraystrukturen auf Siliziumbasis für den Einsatz zur Schwermetallmessung in Flüssigkeiten entwickelt und prozessiert. Durch den modularen Aufbau und die Verwendung von Passivierungsschichten können Messungen direkt in Flüssigkeiten durchgeführt werden. Mit den unterschiedlichen Chip-Layouts können 4-5 Elektroden mit einem Durchmesser von 2 mm sowie 8 Elektroden mit einem Durchmesser von 1 mm auf einem Array-Chip hergestellt werden. Weiterhin kann ein Temperatursensor mit auf dem jeweiligen Layout integriert werden. Die Konzipierung sowie die Herstellung der Sensorarraystrukturen wurde in Kapitel 3 näher dargestellt. Um die Funktion eines integrierten Sensorarrays auf der Basis von Chalkogenidglasschichten zu überprüfen, wurden drei unterschiedliche Chalkogenidglasmaterialien verwendet. Mittels Schattenmasken wurden Sensormembranen für den Nachweis von Cd^{2+} - (Material: $CdSAgIAS_2S_3$), Pb^{2+} - (Material: $PbSAgIAS_2S_3$) und Cu^{2+} -Ionen (Material: $CuAgAsSe$) mittels PLD-Prozess auf die Sensorarraystruktur aufgebracht. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen konnte auch erfolgreich ein "lift-off"-Prozess zur photolithographischen Strukturierung der Sensormembranen angewendet werden. Das folgende Kapitel zeigt die physikalische Charakterisierung der Sensorarraystrukturen sowie die elektrochemische Charakterisierung der Sensormembranen des Sensorarrays bis hin zum Einsatz dieses neu entwickelten Systems als miniaturisierte "elektronische Zunge" mit fünf unterschiedlichen Chalkogenidglasmaterialien als Sensormembranen.

4.2.1 Physikalische Charakterisierung

Die physikalische Charakterisierung der hergestellten Sensorarraystrukturen erfolgte mittels Videomikroskopie sowie rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. Für die Herstellung der Sensorarraystrukturen wurde ein neues Target mit gleicher Zusammensetzung wie bei den untersuchten μ ISE-Strukturen verwendet. Zur Überprüfung der Stöchiometrie wurden in bestimmten Abständen RBS-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der RBS-Untersuchungen decken sich mit den in Kapitel 4.1.1 gezeigten Ergebnissen und werden daher nicht noch einmal vorgestellt. Das Sensorarray wurde mittels Siliziumtechnologie hergestellt (siehe Kapitel 3.3.5) und die Oberfläche mittels eines ONO-Schichtsystems gegen die Messlösung passiviert (siehe Kapitel 3.3.2.4).

Abbildung 4.23 (links oben) zeigt exemplarisch eine Sensorarraystruktur nach den Herstellungsprozessen im Reinraum. Die vier Elektroden haben

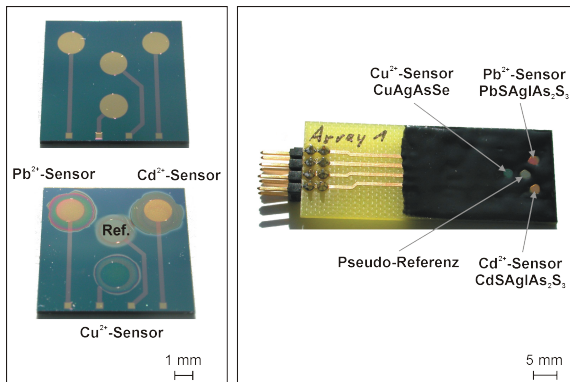


Abbildung 4.23: Videomikroskopische Aufnahme des neuartigen Sensorarrays auf der Basis von Chalkogenidglasschichten für den Nachweis von Pb^{2+} -, Cd^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen in Flüssigkeiten auf Chiplevel (links) und als montiertes Sensorsystem (rechts).

einen Durchmesser von 2 mm . Die Größe des Chips liegt bei $10\text{ mm} \cdot 10\text{ mm}$, die Breite der Leiterbahnen bei $10\text{ }\mu\text{m}$ und die Größe der Bondpads bei $20\text{ }\mu\text{m} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}$. Mittels PLD-Prozess sowie dem Einsatz von Schattenmasken wurden drei unterschiedliche Chalkogenidglasschichten auf die Sensorarraystruktur übertragen. Abbildung 4.23 (links unten) zeigt die Sensorarraystruktur nach den einzelnen Abscheidungsprozessen. Abgeschieden wurden hier Sensormembranen auf Chalkogenidglasbasis für den Nachweis von Cd^{2+} -, Pb^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen in Flüssigkeiten. Die mittlere Elektrode wurde als Pseudoreferenz verwendet und nicht mit Chalkogenidglas beschich-

tet. Nach den jeweiligen Abscheidungsprozessen der Sensormembranen wurde die Sensorarraystruktur in einen Halter eingeklebt und elektrisch mittels Bondverfahren zu den nach außen führenden Leiterbahnen kontaktiert. Zum Schutz der elektrischen Kontakte und um Fehler durch Leckströme über den Chip zu vermeiden, wurde der Array-Chip mittels Epoxidmaterial verkapselt. Die komplett montierte Sensorarray-Struktur ist exemplarisch in Abbildung 4.23, rechts, zu sehen.

Für die Untersuchung der Sensorschichten nach dem PLD-Prozess wurden weiterhin rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verwendet. Abbildung 4.24 zeigt exemplarisch REM-Aufnahmen der Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ (links) sowie der Pb^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht mit dem Materialsystem $PbSAgIAs_2S_3$ (rechts). Beide Aufnahmen wurden am Seitenbereich der jeweiligen Elektro-

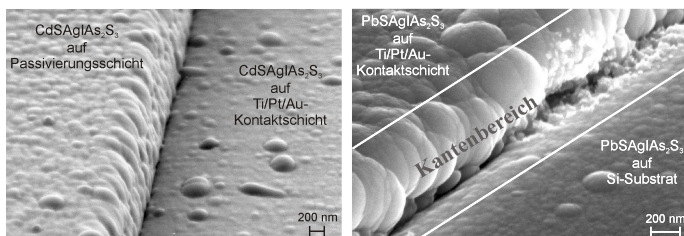


Abbildung 4.24: REM-Aufnahme des Kantenbereiches der vergrabenen Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht (links) sowie der Pb^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht (rechts) des Sensorarrays.

de aufgenommen. Die REM-Aufnahmen sind mit den jeweiligen Aufnahmen für die Einzelsensor-Strukturen bezüglich der Schicht- und Oberflächenmorphologie vergleichbar. Somit konnte eine weitere Miniaturisierung der Sensormembranen auf der Basis von Chalkogenidglasschichten und die Integration in das neu entwickelte Sensorarray nachgewiesen werden.

4.2.2 Elektrochemische Charakterisierung

Zur elektrochemischen Charakterisierung der Sensoreigenschaften der Sensorarraystrukturen wurde die ionenselektive Potentiometrie verwendet. Die Messungen erfolgten, wie in Kapitel 3 beschrieben, gegen eine gemeinsame konventionelle $Ag/AgCl$ -Doppelstromschlüssel-Referenzelektrode. Für die Untersuchungen der Sensoreigenschaften wurde das Sensorarray zunächst in der jeweiligen Schwermetalllösung kalibriert, um die Funktion der einzelnen Sensormembranen des Arrays zu überprüfen. Die Konzentration des jeweiligen Primärions wurde im Bereich zwischen $8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$ und $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ variiert.

Für die Cd^{2+} -selektive Sensormembran konnte eine Sensitivität von $29,3 \pm 2,4 \text{ mV/pCd}$ ermittelt werden. Die untere Nachweisgrenze der Sensormembran lag bei $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. Legin et al. konnten für Cd^{2+} -selektive Bulk-Elektroden, basierend auf einem Sulfid-Chalkogenidglas, eine Sensitivität von $26 \pm 2 \text{ mV/pCd}$ ermitteln [217]. Für die hergestellten Cd^{2+} -selektiven μ ISE-Strukturen konnte eine Sensitivität zwischen 25 und 28 mV/pCd nachgewiesen werden (siehe Kapitel 4.1.2). Bei der untersuchten Sensormembran der Sensorarraystruktur liegt die Sensitivität etwas höher als bei den untersuchten μ ISE-Strukturen. Da für die Herstellung der Sensorarraystrukturen neue Targetmaterialien, allerdings mit gleicher Zusammensetzung wie bei den zuvor untersuchten μ ISE-Strukturen, verwendet wurden, sind hier leichte Abweichungen denkbar. Die untere Nachweisgrenze ist mit den ermittelten Werten für die Cd^{2+} -selektiven μ ISE-Strukturen vergleichbar.

Bei der Pb^{2+} -selektiven Sensormembran der Arraystruktur konnte eine Sensitivität von $28,5 \pm 3,5 \text{ mV/pPb}$ nachgewiesen werden. Legin et al. belegten für die Pb^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden (Sulfidglas) eine Sensitivität von $28 \pm 2 \text{ mV/pPb}$ [217]. Bei den zuvor hergestellten Pb^{2+} -selektiven μ ISE-Strukturen konnten Sensitivitäten im Bereich zwischen 25 – 29 mV/pPb nachgewiesen werden. Die gemessenen Werte für die Pb^{2+} -selektive Sensormembran liegen somit in dem für die Pb^{2+} -selektiven μ ISE-Strukturen bestimmten Bereich. Diese Werte sind weiterhin mit den Werten für die konventionellen Bulk-Elektroden vergleichbar. Die untere Nachweisgrenze der Pb^{2+} -selektiven Sensormembran konnte exemplarisch zu $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ bestimmt werden. Dieser Wert ist mit den ermittelten Werten für die zuvor charakterisierten Pb^{2+} -selektiven μ ISE-Strukturen vergleichbar.

Die Untersuchungen an der Cu^{2+} -selektiven Sensormembran der Arraystruktur konnten eine Sensitivität von $30,7 \pm 1,3 \text{ mV/pCu}$ zeigen. Für die zuvor hergestellten Cu^{2+} -selektiven μ ISE-Strukturen konnte ein Sensitivitätsbereich von 27 – 32 mV/pCu nachgewiesen werden. Für die konventionellen Cu^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis (Selenidglas) konnten Legin et al. eine Sensitivität von $33 \pm 2 \text{ mV/pCu}$ zeigen [217]. Die ermittelten Werte für die Sensormembran der Arraystruktur sind somit mit den gezeigten Werten für die μ ISE-Strukturen und den Bulk-Elektroden vergleichbar. Die untere Nachweisgrenze der Cu^{2+} -selektiven Sensormembran der Arraystruktur konnte zu $8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ bestimmt werden. Bei den zuvor charakterisierten Cu^{2+} -selektiven μ ISE-Strukturen konnte exemplarisch eine vergleichbare untere Nachweisgrenze von $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ bestimmt werden. Für das neu entwickelte Sensorarray konnte gezeigt werden, dass eine erfolgreiche Kalibrierung der einzelnen Sensormembranen auf einem Chip durchgeführt werden konnte.

Im weiteren Verlauf der elektrochemischen Charakterisierung der Sensorarraystrukturen wurden Untersuchungen darüber durchgeführt, wie sich die einzelnen Sensormembranen der Arraystruktur auf die jeweiligen Primärionen Cd^{2+} , Pb^{2+} und Cu^{2+} in der Messlösung auswirken. Die einzelnen

Untersuchungen wurden im linearen "Arbeitsbereich" der Sensormembranen im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ bis $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ durchgeführt. In Abbildung 4.25 werden exemplarisch die jeweiligen Messkurven der einzelnen Sensormembranen der Arraystruktur bei einer Kalibrierung in $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung dargestellt. Die Sensitivität der Cd^{2+} -selektiven Sensor-

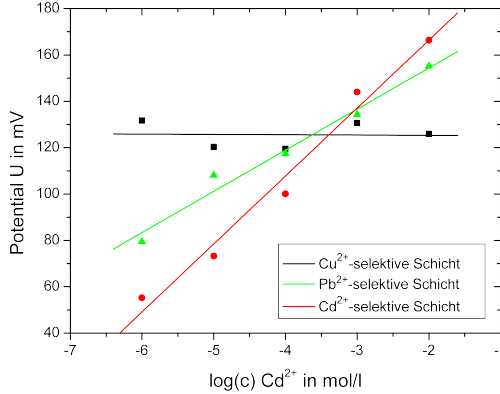


Abbildung 4.25: Sensorantwort der einzelnen Sensormembranen der Sensorarraystruktur bei der Messung in Cd^{2+} -Kalibrierlösung.

membran konnte hier zu $29,3 \pm 2,4 \text{ mV/pCd}$ ermittelt werden. Für die Pb^{2+} -selektive Sensormembran konnte eine Sensitivität gegenüber Cd^{2+} -Ionen von $17,8 \pm 1,5 \text{ mV/pCd}$ bestimmt werden. Im Fall der Cu^{2+} -selektiven Sensormembran lag die Sensitivität gegenüber Cd^{2+} -Ionen bei $-0,1 \pm 2 \text{ mV/pCd}$. Neben dem erwarteten Nernstschen-Verhalten der Cd^{2+} -selektiven Sensormembran gegenüber Cd^{2+} , zeigte auch die Pb^{2+} -selektive Sensormembran eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Cd^{2+} -Ionen. Die Cu^{2+} -selektive Sensormembran zeigte bei der Untersuchung keine nennenswerte Sensitivität gegenüber Cd^{2+} -Ionen in der Messlösung. Untersuchungen an konventionellen Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis dokumentieren hier vergleichbare Ergebnisse. Legin et al. konnten für die Pb^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden (Sulfidglas) eine Sensitivität gegenüber Cd^{2+} -Ionen von $22 \pm 3 \text{ mV/pCd}$ belegen. Bei den Cu^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden (Selenidglas) wurde eine Sensitivität gegenüber Cd^{2+} -Ionen von $6 \pm 3 \text{ mV/pCd}$ nachgewiesen [217]. Im Vergleich zu den zuvor charakterisierten μISE -Strukturen stellen die hier ermittelten Selektivitätskoeffizienten vergleichbare Verhältnisse der Selektivitäten dar. Die charakterisierten Pb^{2+} -selektiven μISE -Strukturen zeigten gegenüber Cd^{2+} -Ionen ebenfalls eine hohe Querempfindlichkeit ($pK_{\text{Pb/Cd}} = 1,51$). Bei der Cu^{2+} -selektiven Sensormembran der μISE -Struktur konnte eine wesentlich geringere Querempfindlichkeit gegenüber Cd^{2+} -Ionen nach-

gewiesen werden ($pK_{Cu/Cd} = 4,68$). Das Verhalten der ermittelten Sensitivitäten der untersuchten Sensormembranen der Arraystruktur ist somit mit dem der konventionellen Bulk-Elektroden vergleichbar. Da bei den Bulk-Elektroden die Zusammensetzung des Chalkogenidglases abweicht, sind hier leichte Abweichungen bei den Sensitivitäten möglich.

Abbildung 4.26 zeigt exemplarisch eine Untersuchung der Sensormembranen der Arraystruktur bei der Kalibrierung in $Pb(NO_3)_2$ -Lösung. Die Kalibrie-

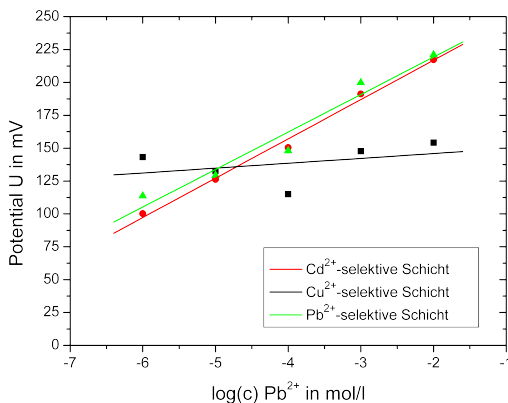


Abbildung 4.26: Sensorantwort der einzelnen Sensormembranen der Sensorarraystruktur bei der Messung in Pb^{2+} -Kalibrierlösung.

rung erfolgte hier ebenfalls im linearen Arbeitsbereich der Sensormembranen im Konzentrationsbereich zwischen $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ und $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. Für die Pb^{2+} -selektive Sensormembran konnte hier eine Sensitivität von $28,5 \pm 3,5 \text{ mV/pPb}$ ermittelt werden. Die Cd^{2+} -selektive Sensormembran zeigte hier eine ähnlich hohe Sensitivität von $29,9 \pm 1,5 \text{ mV/pPb}$ gegenüber Pb^{2+} -Ionen. Bei der Cu^{2+} -selektiven Sensormembran konnte eine Sensitivität von $3,7 \pm 5,2 \text{ mV/pPb}$ gegenüber Pb^{2+} -Ionen bestimmt werden. Neben dem erwarteten Nernstschen-Verhalten der Pb^{2+} -selektiven Sensormembran gegenüber Pb^{2+} zeigt auch die Cd^{2+} -selektive Sensormembran eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Pb^{2+} -Ionen. Dies resultiert aus den chemischen Ähnlichkeiten der beiden Schwermetalle. Die ermittelten Werte sind mit dem Verhalten der zuvor charakterisierten μ ISE-Strukturen vergleichbar. So konnte für die Cd^{2+} -selektive μ ISE-Struktur ebenfalls eine sehr hohe Querempfindlichkeit gegenüber Pb^{2+} -Ionen festgestellt werden. Der Selektivitätskoeffizient $pK_{Cd/Pb}$ konnte hier zu $-1,52$ bestimmt werden. Bei der Cu^{2+} -selektiven μ ISE-Struktur wurde eine wesentlich geringere Querempfindlichkeit gegenüber Pb^{2+} -Ionen nachgewiesen ($pK_{Cu/Pb} = 4,14$). Für die konventionellen Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis dokumen-

tierten Legin et al. vergleichbare Sensitivitäten. So konnte für die Cd^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden (Sulfidglas) eine Sensitivität gegenüber Pb^{2+} -Ionen von $26 \pm 2 \text{ mV/pPb}$ nachgewiesen werden. Für die Cu^{2+} -selektiven Bulk-Elektroden (Selenidglas) wurde eine Sensitivität gegenüber Pb^{2+} -Ionen von $9 \pm 3 \text{ mV/pPb}$ ermittelt. Auch hier sind die Werte mit den ermittelten Daten für das Sensorarray vergleichbar. Geringe Abweichungen können durch unterschiedliche Zusammensetzungen der Bulk-Elektroden in der Literatur erklärt werden.

Die Untersuchungen des miniaturisierten Sensorarrays in $Cu(NO_3)_2$ -Lösung sind exemplarisch in Abbildung 4.27 dargestellt. Hier wurden die Messun-

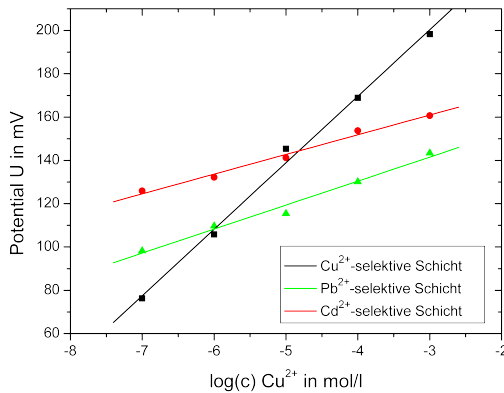


Abbildung 4.27: Sensorantwort der einzelnen Sensormembranen der Sensorarraystruktur bei der Messung in Cu^{2+} -Kalibrierlösung.

gen im linearen Arbeitsbereich der Sensormembranen im Konzentrationsbereich zwischen $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ und $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ durchgeführt. Für die Cu^{2+} -selektive Sensormembran konnte hier eine Sensitivität von $30,7 \pm 1,3 \text{ mV/pCu}$ nachgewiesen werden. Bei der Cd^{2+} -selektiven Sensormembran wurde eine Sensitivität gegenüber Cu^{2+} -Ionen von $9,1 \pm 0,6 \text{ mV/pCu}$ ermittelt. Die Pb^{2+} -selektive Sensormembran zeigte eine Sensitivität gegenüber Cu^{2+} -Ionen von $11,1 \pm 1 \text{ mV/pCu}$. Bei den zuvor charakterisierten μ ISE-Strukturen konnten infolge starker Störungen des Messsignals keine eindeutigen Querempfindlichkeiten der Cd^{2+} - und Pb^{2+} -selektiven μ ISE-Strukturen gegenüber Cu^{2+} -Ionen bestimmt werden. Diese Störungen bei der Kalibrierung wurden ebenso von Mourzina et al. in der Literatur beschrieben [219, 221]. Legin et al. demonstrierten für die konventionellen Bulk-Elektroden für ein Cd^{2+} -selektives Materialsystem (Sulfidglas) eine Sensitivität gegenüber Cu^{2+} -Ionen von $52 \pm 11 \text{ mV/pCu}$. Bei einer Pb^{2+} -selektiven Bulk-Elektrode wurde gegenüber Cu^{2+} -Ionen eine Sensitivität von

$75 \pm 10 \text{ mV/pCu}$ ermittelt. Diese hohen Werte konnten im Rahmen der Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Mögliche Ursachen liegen hier in der Verwendung eines abweichenden Materialsystems. Die von Legin et al. ermittelten hohen Sensitivitätswerte führen allerdings zu einer Zerstörung der Sensormembran. Bei den Bulk-Elektroden kann die Elektrodenfunktion allerdings wiederhergestellt werden [222]. Bei den Dünnschichtsensoren führt dies zu einer irreversiblen Zerstörung der Sensormembranen. Daher sollte die Messung in Cu^{2+} -haltiger Lösung hoher Konzentration mit den Cd^{2+} - und Pb^{2+} -selektiven Sensormembranen vermieden werden. Weiterhin führen Hg^{2+} - sowie Ag^+ -Ionen in der Messlösung zu starken Störungen bei der Messung und sollten daher ebenfalls vermieden werden. An der Sensormembran finden irreversible Reaktionen mit dem in der Sensormembran enthaltenen Ag sowie dem vorhandenen S statt [154, 220].

Die ermittelten Sensitivitäten der Sensormembranen der Arraystruktur sind in Tabelle 4.11 zusammenfassend gegenübergestellt. Es konnte im Rahmen dieser Untersuchungen gezeigt werden, dass sich unterschiedliche Sensormembranen auf einem Siliziumchip zu einem miniaturisierten Sensorarray integrieren lassen. Die Resultate sind mit denen der zuvor charakterisierten μ ISE-Strukturen sowie der konventionellen Bulk-Elektroden auf Chalkogidglasbasis vergleichbar.

Tabelle 4.11: Ergebnisse der Untersuchungen zur Querempfindlichkeit des miniaturisierten Sensorarrays.

Messung in:	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. S in mV/pCd	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. S in mV/pPb	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. S in mV/pCu
Sensormembran: $\text{CdSAgIAS}_2\text{S}_3$	$29,3 \pm 2,4$	$29,9 \pm 1,5$	$9,1 \pm 0,6$
Sensormembran: $\text{PbSAgIAS}_2\text{S}_3$	$17,8 \pm 1,5$	$28,5 \pm 3,5$	$11,1 \pm 0,8$
Sensormembran: CuAgAsSe	$-0,1 \pm 2$	$3,7 \pm 5,2$	$30,7 \pm 1,3$

4.3 Feldeffektbasierte Sensoren

Feldeffektbasierte Transducerstrukturen stellen alternative Transducersysteme zu den bisher untersuchten μ ISE-Strukturen im Bereich der siliziumbasierten Sensorik dar. Für die Charakterisierung der Sensormembranen mittels feldeffektbasiertem Transducer wird im Rahmen dieser Arbeit als "Basissystem" die Elektrolyt/ Isolator/ Halbleiter (EIS)-Struktur verwendet. Für diese Untersuchungen wurde exemplarisch das Cd^{2+} -selektive Chalkogenidglas-Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ mittels PLD-Prozess auf die EIS-Struktur aufgebracht und sowohl elektrochemisch als auch physikalisch untersucht.

Weiterhin wurden der lichtadressierbare potentiometrische Sensor (LAPS) und der ionensensitive Feldeffekttransistor (ISFET) mit dem Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas-Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ beschichtet und auf deren Funktion als Schwermetallsensor in Flüssigkeiten hin überprüft.

4.3.1 Elektrolyt/Isolator/Halbleiter (EIS)-Struktur

Die in dieser Arbeit verwendeten EIS-Strukturen bestehen aus p-dotiertem Silizium mit einer 30 nm dicken SiO_2 -Isolatorschicht und einem Rückseitenkontakt (Al) mit einer Dicke von 300 nm. Der Sensorchip hat eine Größe von 10 mm · 10 mm. Auf das SiO_2 wurde mittels PLD-Prozess das Cd^{2+} -selektive Chalkogenidglasmaterial $CdSAgIAs_2S_3$ abgeschieden. Es wurde eine Schichtdicke des Chalkogenidglases von 960 nm ermittelt. Details zur Herstellung der EIS-Strukturen finden sich in Kapitel 3.3.5. Nach dem Einbau der jeweiligen EIS-Struktur in die Probenzelle wird die Rückseite des Sensors über den Al-Kontakt und auf der Vorderseite mittels Elektrolytlösung und Referenzelektrode elektrisch kontaktiert (siehe Kapitel 3.2.2).

Zu Beginn der Messungen wurden Kapazitäts/Spannungs (C/U)-Kurven bei unterschiedlichen Frequenzen durchgeführt, um eine optimale Arbeitsfrequenz zu ermitteln. Bei den Messungen wurde die Bias-Spannung im Bereich zwischen -2,5 V und 0,5 V variiert. Es wurde anhand dieser Messungen eine Arbeitsfrequenz von 180 Hz ausgewählt. Die Untersuchungen wurden mittels $Cd(NO_3)_2$ -Lösung im Konzentrationsbereich zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l und $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l durchgeführt. Als "Hintergrundlösung" wurde $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l KNO_3 sowie $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l HNO_3 Lösung verwendet. Für jede Konzentration wurde eine C/U-Kurve aufgenommen. In Abbildung 4.28 sind die C/U-Kurven für die unterschiedlichen Cd^{2+} -Konzentrationen zusammengestellt. Im Bereich der Anreicherung der Halbleiterstruktur (-2,5 V) hat die Maximalkapazität C_{max} einen Wert von 73 nF. Der Verarmungsbe-
reich zeigt eine Verschiebung der C/U-Kurve in Abhängigkeit von der variierenden Cd^{2+} -Konzentration. Mit zunehmender Ionenkonzentration verschieben sich die C/U-Kurven in Richtung negativer Bias-Spannungen. Dies impliziert eine Zunahme an positiven Ladungen an der Grenzfläche "Isola-

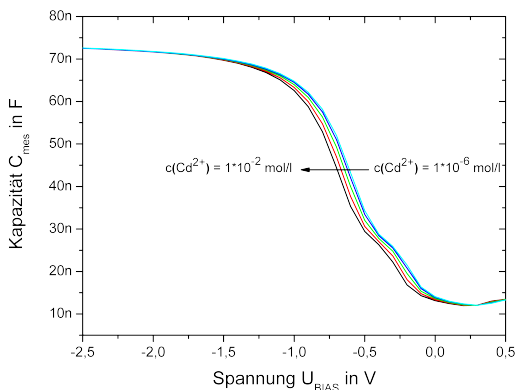


Abbildung 4.28: C/U-Kurven des Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensors mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ bei unterschiedlichen Cd^{2+} -Konzentrationen.

tor/Sensormembran” bei steigender Ionenkonzentration. Die Verschiebung der C/U-Kurven liegt im Bereich von $\sim 25 \text{ mV}$, was dem Nernstschen Verhalten entspricht. Im direkten Vergleich zu den μISE -Strukturen und den konventionellen Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis zeigen die gemessenen Sensitivitäten eine gute Übereinstimmung (siehe Kapitel 4.1.2).

Um die dynamischen Sensoreigenschaften der Cd^{2+} -selektiven EIS-Struktur auf Chalkogenidglasbasis näher zu untersuchen (z.B. Ansprechzeit, Signalstabilität), wurden ConCap-Messungen durchgeführt (siehe Kapitel 3.2.2). Bei der ConCap-Messung wird die Kapazität konstant eingeregelt. Als Kapazität wurde hier 44 nF (60% von C_{max}) gewählt, um nur diejenigen Änderungen, die durch die Wechselwirkung des Analyten mit der Sensormembran hervorgerufen werden, zu detektieren. Die Regeldifferenz, um die Kapazität einzuregulieren, entspricht direkt der Potentialänderung an der Oberfläche der ionensensitiven Schicht, welche die EIS-Struktur beeinflusst.

Abbildung 4.29 zeigt die beschriebene ConCap-Messung der Cd^{2+} -selektiven EIS-Struktur von niedriger Konzentration ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$) zu hoher Konzentration ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) und umgekehrt. Aufgetragen ist hier die Messzeit gegenüber der Potentialänderung der EIS-Struktur. Zunächst wurde von niedriger Cd^{2+} -Ionenkonzentration zu hoher Konzentration gemessen (Bereich 1). Zu Beginn der Messung wurde bei den Konzentrationen $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ sowie $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ mit einer Messzeit von jeweils 10 min. gemessen, um den Signalverlauf zu beobachten. Alle weiteren Konzentrationsänderungen wurden mit einer Messzeit von 5 min. durchgeführt. Nach dem Erreichen der höchsten Konzentration wurde die Messung in umgekehrter Richtung wie-

derholt (Bereich 2). Zwischen den jeweiligen Messungen im Bereich 1 und Bereich 2 konnte für den Konzentrationsbereich $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ bis $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ eine maximale Hysterese von $< 2 \text{ mV}$ ermittelt werden. Dies spricht für eine hohe Reproduzierbarkeit der Messwerte. Im Bereich 2 konnte auch eine ausreichende Änderung des Messsignals im Bereich $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ nachgewiesen werden. Die korrespondierende kleinere Änderung in Bereich 1 ist beispielsweise auf eine Konditionierung der Sensormembran zurückzuführen, was gerade bei niedrigen Ionenkonzentrationen von Bedeutung ist. Als Ansprechzeit des Sensors konnte konzentrationsabhängig eine Zeit von 20 s ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) sowie von 50 s ($1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) ermittelt werden.

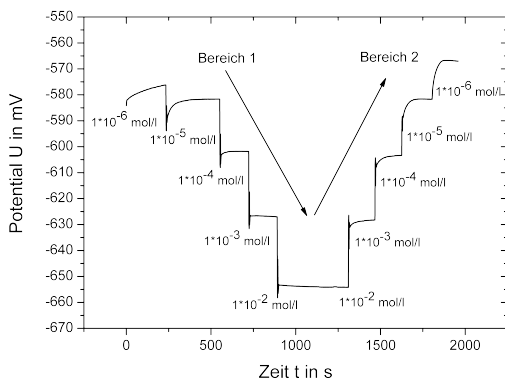


Abbildung 4.29: ConCap-Messung eines Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensors mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $\text{CdSAgIAS}_2\text{S}_3$ bei unterschiedlichen Cd^{2+} -Konzentrationen.

Zur Bestimmung der Sensitivität des Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensors mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $\text{CdSAgIAS}_2\text{S}_3$ wurden die Messdaten von der ConCap-Messung in eine Kalibrierkurve überführt. Dargestellt ist hier die Cd^{2+} -Ionenkonzentration in Abhängigkeit von der Potentialänderung (hier per Definition positiv dargestellt). Eine typische Kalibrierkurve aus einer ConCap-Messung zeigt Abbildung 4.30 mit einer mittleren Empfindlichkeit von $25,0 \pm 2,8 \text{ mV/dek.}$

Die EIS-Strukturen können direkt in eine Messzelle eingebaut werden; die bei den μISE -Strukturen notwendige Verkapselung kann hier entfallen. Dies bedeutet, dass bei Langzeitexperimenten die Sensormembranen auch physikalisch mittels REM und RBS untersucht werden können, ohne den verkapselten Sensorchip (mit Epoxidharz) irreversibel zu zerstören. Damit war es im Rahmen dieser Arbeit möglich, Oberflächenveränderungen oder Änderungen in der Stöchiometrie der Cd^{2+} -selektiven EIS-Struktur im Laufe der Zeit während der Lagerung in Lösung zu untersuchen.

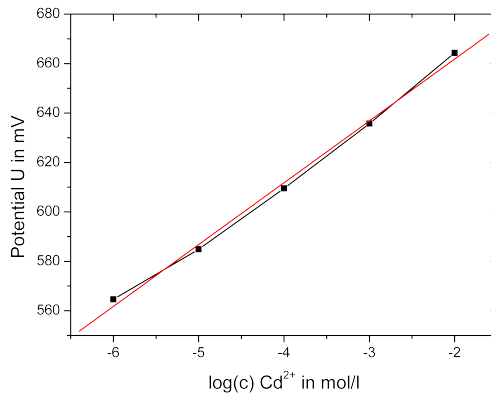


Abbildung 4.30: Kalibrierkurve eines Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensors mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $\text{CdSAgIAS}_2\text{S}_3$ bei unterschiedlichen Cd^{2+} -Konzentrationen.

Abbildung 4.31 zeigt die REM-Untersuchungen des Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensors mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $\text{CdSAgIAS}_2\text{S}_3$ direkt nach der Herstellung (links) und nach 50 Tagen in permanentem Kontakt mit der Lösung (rechts).

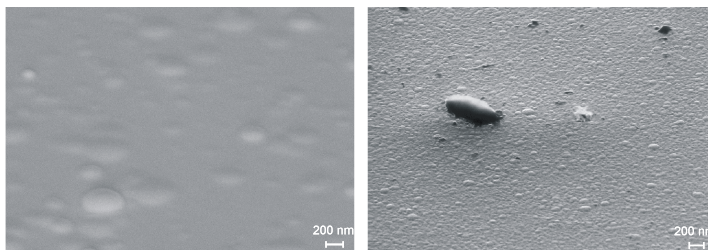


Abbildung 4.31: REM-Untersuchungen des Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensors mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $\text{CdSAgIAS}_2\text{S}_3$ direkt nach der Herstellung (links) und nach 50 Tagen (rechts).

Direkt nach der Herstellung des neuen Sensors ist bei der REM-Aufnahme eine glatte homogene Oberfläche zu erkennen, die mit den "typischen" Droplets durchzogen ist. Nach 50 Tagen Lagerung in $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l Cd(NO}_3)_2$ -Lösung ist die Oberfläche der EIS-Struktur etwas aufgeraut aber immer noch homogen und geschlossen. Es sind keine Degradationserscheinungen erkennbar. Die sichtbaren Partikel auf der Oberfläche sind Verschmutzungen, z.B. von

Lösungsmittelresten durch die Lagerung.

RBS-Messungen wurden direkt nach der Herstellung des Sensors, nach 15 Tagen und nach 50 Tagen durchgeführt. Die drei RBS-Messungen werden in Abbildung 4.32 gezeigt. Bei der Messung direkt nach der Herstellung des Sensors konnte eine Schichtdicke von 960 nm ermittelt werden. Die Stöchiometrie der Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht korrespondiert mit den Werten der Untersuchungen, die in Tabelle 4.1 dargestellt sind. Nach der zweiten Messung nach 15 Tagen ist weder eine signifikante Änderung der Schichtdicke noch eine Änderung der Stöchiometrie der Chalkogenidglasschicht zu beobachten. Nach 50 Tagen wurde eine weitere RBS-Messung durchgeführt. Bei dieser Messung konnte eine Abnahme der Schichtdicke um etwa 30 nm auf eine Schichtdicke von 930 nm bestimmt werden. Die Stöchiometrie der Chalkogenidglasschicht bleibt aber weiterhin erhalten.

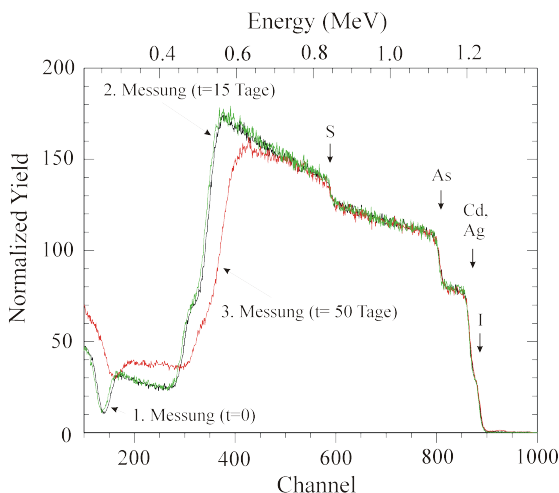


Abbildung 4.32: RBS-Langzeituntersuchung des Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensors mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ über einen Zeitraum von 50 Tagen in Cd^{2+} -Lösung mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Diese Ergebnisse konnten anhand der durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen validiert werden. In einem Zeitraum von 60 Tagen wurden nach definierten Zeitabständen Kalibrierungen der EIS-Struktur durchgeführt und die Sensitivität der Sensorstruktur bestimmt. Die Lagerung der EIS-Struktur erfolgte in $Cd(NO_3)_2$ -Lösung mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. In Abbildung 4.33 ist die mittlere Sensitivität der Cd^{2+} -selektiven EIS-Struktur in Abhängigkeit der Dauer des Kontakts mit der Lösung zu sehen. Es konnte

für die Dauer von 60 Tagen eine mittlere Sensitivität von $25,8 \pm 0,9 \text{ mV/dek.}$ ermittelt werden. Diese Werte korrespondieren sehr gut mit den ermittelten Werten für die mittlere Sensitivität der in Kapitel 4.1.2 untersuchten μISE -Strukturen ($25,3 \pm 1,5 \text{ mV/pCd}$ über 200 Tage) mit dem gleichen Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas-Materialsystem. Eine signifikante Änderung der mittleren Cd^{2+} -Empfindlichkeit der Cd^{2+} -selektiven EIS-Struktur konnte über einen Zeitraum von 60 Tagen nicht beobachtet werden. Die Langzeitdrift des Sensorsignals konnte zu 3 mV/Tag bestimmt werden.

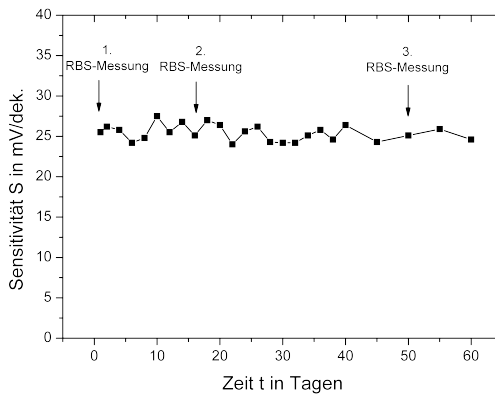


Abbildung 4.33: Langzeituntersuchung der Sensitivität des Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensors mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $\text{CdSAgIAS}_2\text{S}_3$.

Somit konnte im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen werden, dass Untersuchungen an dem Cd^{2+} -selektiven EIS-Sensor mit dem Chalkogenidglas-Materialsystem $\text{CdSAgIAS}_2\text{S}_3$ als feldeffektbasierte Transducerstruktur für den Nachweis von Schwermetallen in Flüssigkeiten realisiert werden können.

4.3.2 Alternative Feldeffektsysteme

Im Hinblick auf eine weitere Miniaturisierung des Schwermetallsensors bzw. für die Realisierung von Sensorarraysystemen in Siliziumtechnologie repräsentieren andere feldeffektbasierte Sensorstrukturen, wie der ionensensitive Feldeffekttransistor (ISFET) oder auch der lichtadressierbare potentiometrische Sensor (LAPS), die nächst höhere Integrationsstufe. Um den Einsatz von Sensormembranen auf der Basis von Chalkogenidgläsern für diese feldeffektbasierten Strukturen zu überprüfen, wurde auch hier exemplarisch das Cd^{2+} -selektive Chalkogenidglassystem $CdSAgIAs_2S_3$ auf die im Rahmen dieser Untersuchungen verwendeten feldeffektbasierten Transducer-Strukturen LAPS und ISFET mittels PLD-Prozess abgeschieden. Die hergestellten Sensorstrukturen werden physikalisch und elektrochemisch charakterisiert und mit dem Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsensor auf der Basis der μ ISE verglichen. Die Ergebnisse, die mit diesen beiden Transducer-Strukturen erzielt wurden, werden nachfolgend vorgestellt.

Ionensensitiver Feldeffekttransistor (ISFET):

Als weiterer feldeffektbasierter Sensor wurde im Rahmen dieser Arbeit der ISFET auf seine Funktion zum Nachweis von Schwermetallen mittels Chalkogenidglasschichten hin überprüft. Für die Untersuchungen wurden pH-sensitive ISFETs mit dem Gateisolator SiO_2/Si_3N_4 modifiziert. Als Modellsystem wurde auch hier das Cd^{2+} -selektive Chalkogenidglas-Materialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ verwendet. Auf dem Gatebereich des ISFET wurde das Chalkogenidglas mittels PLD-Prozess abgeschieden. Abbildung 4.34 zeigt exemplarisch einen verkapselten und elektrisch kontaktierten ISFET mit abgeschiedenem Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglas mit einer Schichtdicke von 800 nm.

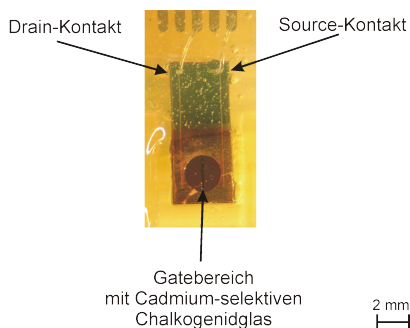


Abbildung 4.34: Videomikroskopische Aufnahme eines ISFET mit dem Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglas $CdSAgIAs_2S_3$.

Zu sehen sind hier die Source- und Drain-Kontakte sowie der Gatebereich des ISFET. Die elektrische Kontaktierung des Gatebereiches erfolgte mittels Elektrolytlösung sowie einer konventionellen Ag/AgCl-Referenzelektrode (siehe auch Kapitel 3.2.3).

Die Untersuchungen mit dem Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas erfolgten mittels "constant charge mode"-Messungen. Die elektrochemische Charakterisierung der hier verwendeten ISFET-Sensorstrukturen wurde mittels $Cd(NO_3)_2$ -Lösung im Konzentrationsbereich zwischen $3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$ und $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ durchgeführt. Als Hintergrundlösung diente HNO_3 -Lösung mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. In Abbildung 4.35 ist eine typische "constant charge mode"-Messung eines ISFET mit Cd^{2+} -selektiver Chalkogenidglasschicht dargestellt.

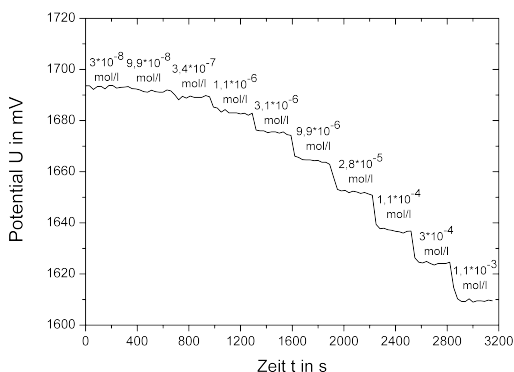


Abbildung 4.35: Dynamische Kalibrierung eines ISFET mit dem Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas $CdSAgIAS_2S_3$.

Die Messzeit für jede Konzentration betrug 5 Minuten. Mit Hilfe dieser Messung konnte eine Ansprechzeit des ISFET-Sensorsystems von 12 s ermittelt werden. Für die Auswertung der statischen Sensorparameter wurde die "constant charge mode"-Messung in eine statische Kalibrierkurve überführt.

In Abbildung 4.36 ist die statische Kalibrierkurve des ISFET mit Cd^{2+} -selektiver Chalkogenidglasschicht abgebildet. Die Kalibrierkurve zeigt die Cd^{2+} -Konzentration in Abhängigkeit der Regeldifferenz der Gatespannung. Die Sensitivität des ISFETs lag bei $25,1 \text{ mV/pCd}$. Als untere Nachweisgrenze konnte $5,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ bestimmt werden. Die Werte, die für die μ ISE-Struktur und die EIS-Struktur ermittelt werden konnten, korrespondieren gut mit den ermittelten Sensorparametern der ISFET-Struktur. Die Langzeitdrift des Sensorsignals lag bei $3,3 \text{ mV/Tag}$. Die Stabilität des ISFET-basierten Sensorsystems liegt bei derzeit mehr als 50 Tagen. Es konnte belegt werden, dass eine Schwermetallanalytik mittels ISFET als feldeffektbasier-

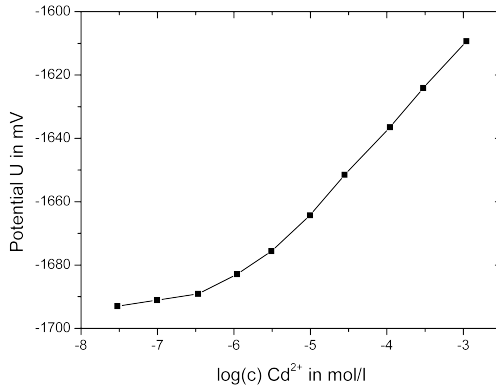


Abbildung 4.36: Kalibrierkurve eines ISFET mit dem Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas $\text{CdSAgIAs}_2\text{S}_3$.

tes Sensorbauteil mit mittels PLD-Prozess abgeschiedenen Chalkogenidglas-Sensormembranen möglich ist. Dies eröffnet gerade im Hinblick auf miniaturisierte Sensorarraysysteme neue Anwendungsmöglichkeiten, die abschließend in einer Gegenüberstellung in Kapitel 4.5 diskutiert werden.

Lichtadressierbarer potentiometrischer Sensor (LAPS):

Für die Untersuchungen mit dem LAPS wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuartiges chipkartenbasiertes LAPS-System verwendet [186, 187, 223]. Der Sensorchip mit einer Größe von $20 \text{ mm} \cdot 20 \text{ mm}$ wird bei diesem LAPS-System auf eine Kunststoffkarte montiert, die die Größe einer konventionellen Kreditkarte besitzt. Diese Karte kann nun einfach in das Messsystem eingebracht werden und es kann ein schneller Wechsel unterschiedlicher LAPS-Strukturen erfolgen. Mit diesem LAPS-System besteht die Möglichkeit, simultan 16 unterschiedliche Messspots auf einem Chip zu adressieren. Die Beschreibung des Messsystems findet sich in Kapitel 3.2.3.

Der Sensorchip ist aus p-dotiertem Silizium und einem Isolatorsystem, bestehend aus SiO_2 und Ta_2O_5 , aufgebaut. Auf der Rückseite des Chips wurde ein Al-Kontakt aufgebracht. Die Bereiche des Rückseitenkontaktes auf dem Chip, die durch die IR-LEDs beleuchtet werden, wurden mittels nasschemischem Ätzprozess entfernt. Zur Untersuchung der Eignung des LAPS-Systems für den Nachweis von Schwermetallen auf der Basis von Chalkogenidglasschichten wurde exemplarisch das Cd^{2+} -selektive Chalkogenidglas-Materialsystem $\text{CdSAgIAs}_2\text{S}_3$ mittels PLD-Prozess auf den LAPS-Chip aufgebracht.

Abbildung 4.37 (links) zeigt den hergestellten Sensorchip mit einer Cd^{2+} -

selektiven Chalkogenidglasschicht. In Abbildung 4.37 (rechts) ist das IR-LED Array mit der beschriebenen 4x4-Matrix abgebildet. Im Rahmen des durchgeführten Experiments wurde der Bereich des abgeschiedenen Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglases exemplarisch mit drei IR-LEDs adressiert (Spot 5, 9, 13). Die elektrochemische Charakterisierung wurde mittels $Cd(NO_3)_2$ -Lösung im Konzentrationsbereich zwischen $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ und $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ durchgeführt. Vor der eigentlichen Messung wurden für den jeweiligen Messspot zunächst Strom/Spannungs-Kurven aufgenommen und daraus der Arbeitspunkt für den "Constant Current (CC)"-Modus bestimmt (siehe Kapitel 3.2.3). Für die Messung konnte ein Arbeitspunkt von $0,4 \mu A$ ermittelt werden. Die Messung wurde für die jeweilige Konzentration 200 s lang aufgezeichnet und ausgewertet.

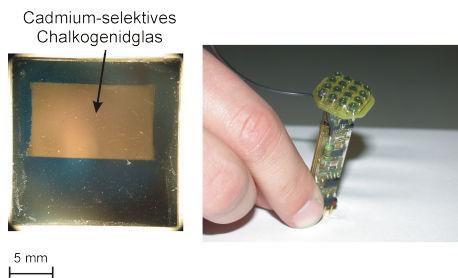


Abbildung 4.37: Videomikroskopische Aufnahme der verwendeten LAPS-Struktur mit dem Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas $CdSAgIAs_2S_3$ (links) sowie der 16-fach Ausleseeinheit (rechts).

Es konnte eine mittlere Empfindlichkeit des LAPS von $27,1 \pm 3 \text{ mV/pCd}$ ermittelt werden. Die gemessenen Werte entsprechen dem Nernstschen-Verhalten für zweiwertige Ionen und sind sowohl mit den Werten für die μ ISE-Struktur (siehe Kapitel 4.1.2) und EIS-Struktur (siehe Kapitel 4.3.1) als auch mit den konventionellen Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis vergleichbar. Die Ansprechzeit des LAPS-Sensors lag bei 7 s (bei $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$). In weiteren Experimenten konnte die untere Nachweisgrenze bei $6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ ermittelt werden. Das Sensorsignal driftet um 3 mV/Tag und die Langzeitstabilität des LAPS-Sensors liegt derzeit bei mehr als 50 Tagen.

Da im Rahmen des durchgeführten Experiments auf dem LAPS-Chip auch Bereiche adressiert werden konnten, die nur mit pH-sensitivem Ta_2O_5 beschichtet sind (siehe Abbildung 4.37 (links), Spot 8, 12, 16), wurde exemplarisch untersucht, ob sich hier gleichzeitig zwei unterschiedliche Signalverläufe auf einem gleichen Sensorchip auslesen lassen. Für diese Untersuchung wurde $Cd(NO_3)_2$ -Lösung im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ bis $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ verwendet. Der pH-Wert der Lösung wurde mittels $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ HNO_3 -Lösung fest auf pH 3 eingestellt. Abbildung 4.38 zeigt das Ergebnis

dieser Untersuchung. In der Abbildung ist sowohl die Kalibrierkurve der Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht als auch die "Kalibrierkurve" der pH-sensitiven Ta_2O_5 -Schicht aufgetragen. Für den pH-Sensor konnte eine scheinbare mittlere "Sensitivität" von $1,8 \pm 3 \text{ mV/pCd}$ bestimmt werden. Da der pH-Wert über die gesamte Messreihe konstant gehalten wurde, sollte sich das Messsignal hier auch nicht signifikant ändern. Für den Cd^{2+} -selektiven Dünnschichtsensor wurde eine mittlere Sensitivität von $27,1 \pm 3 \text{ mV/pCd}$ bestimmt. Somit konnte exemplarisch nachgewiesen werden, dass sich auch das vorgestellte LAPS-System auf Feldeffektbasis für den Aufbau von neuartigen Sensorarraysystemen eignet. Ein abschließender Vergleich der Sensorstrukturen wird in einer Gegenüberstellung in Kapitel 4.5 diskutiert.

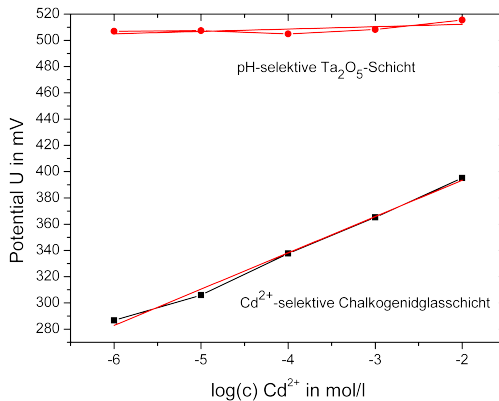


Abbildung 4.38: CC-Messung der verwendeten LAPS-Struktur mit Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas $CdSAgIAs_2S_3$ und pH-sensitiver Ta_2O_5 -Schicht.

4.4 Modellierung eines elektrischen Ersatzschaltbildes

Im Rahmen dieses Kapitels werden Untersuchungen an der Phasengrenze "Fest/Flüssig" durchgeführt, um ein besseres Verständnis der Zusammenhänge an dieser Grenzfläche bzw. des Potentialbildungsmechanismus der Chalkogenidglasschichten zu erlangen. Zur Untersuchung des Potentialbildungsmechanismus wird überprüft, inwieweit sich das von Vlasov et al. aufgestellte Modell der modifizierten Oberflächenschicht (siehe Kapitel 2.4) auf die Dünnschichtsensoren auf Chalkogenidglasbasis übertragen bzw. anwenden lässt. Als Messmethode für die Untersuchungen wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie verwendet (siehe Kapitel 2.3). Für die Experimente werden zwei unterschiedliche Transducerstrukturen mittels PLD-Prozess mit einem identischen Chalkogenidglasmaterial ausgerüstet. Verwendet werden im Rahmen dieser Untersuchungen die μ ISE-Struktur sowie die feld-effektbasierte EIS-Struktur. Als Chalkogenidglasmaterial wird exemplarisch das Cd^{2+} -selektive Materialsystem $CdSAgIAS_2S_3$ eingesetzt. Anhand der zwei unterschiedlichen Transducerstrukturen mit unterschiedlichen Chalkogenidglasschichtdicken besteht die Möglichkeit, Änderungen der Impedanzdaten direkt auf Änderungen am Transducer oder Änderungen an bzw. in der Chalkogenidglasschicht zurückzuführen. Nach der Charakterisierung der jeweiligen Transducerstruktur wird ein elektrisches Ersatzschaltbild modelliert und mit den gemessenen Daten verglichen. Für den Aufbau des jeweiligen Modells werden sowohl die Eigenschaften des Transducers als auch die der Chalkogenidglasschicht, der Grenzfläche "Fest/Flüssig" und des experimentellen Aufbaus berücksichtigt.

In der Literatur sind für das Gebiet der elektrochemischen Impedanzspektroskopie an Chalkogenidgläsern nur wenige Informationen verfügbar. Zwar existieren Untersuchungen an abweichenden Materialsystemen, jedoch wurden bei den aufgestellten Modellen nur Teile des Systems abgebildet. Beispielsweise führten Cali et al. Untersuchungen an einer Cu-As-S Legierung durch. Das dargestellte elektrische Ersatzschaltbild, bestehend aus zwei ohmschen Widerständen und zwei sog. "constant phase elements (CPE)", beschreibt zwar die Grenzfläche zum Elektrolyten, nicht aber das Material selbst [224]. Pejic et al. untersuchten ein Fe^{3+} -selektives Chalkogenidglasmaterial mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie [225]. Bei diesen Untersuchungen wurde die von Vlasov et al. beschriebene modifizierte Oberflächenschicht in das Modell mit eingebunden. Allerdings wurde hier nicht das Bulk-Material berücksichtigt. Weiterhin untersuchten Martinhon et al. ein Pb^{2+} -selektives Elektrodenmaterial auf der Basis von PbS/Ag_2S [226]. Für das erstellte Modell wurde allerdings nur die direkte Grenzfläche zum Elektrolyten abgebildet.

Ziel der Arbeit war deshalb, anhand der experimentellen Ergebnisse für die verwendeten Transducerstrukturen elektrische Ersatzschaltbilder zu modellieren, die sowohl die Impedanz der jeweiligen Transducerstruktur und des Bulk-Chalkogenidglases als auch die Impedanz der modifizierten Oberflächenschicht in Kombination mit elektrochemischen Grenzflächenelementen berücksichtigen. Für die Untersuchungen wurden Messungen an den μ ISE-Strukturen durchgeführt und mit den gewonnenen Daten ein elektrisches Ersatzschaltbild für diese Transducerstruktur erstellt. Weiterhin wurde untersucht, inwieweit sich das ermittelte Ersatzschaltbild für die μ ISE-Strukturen auf die EIS-Strukturen übertragen lässt.

Cd^{2+} -selektiver Chalkogenidglassensor auf der Basis einer μ ISE-Struktur:

Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen wurden zunächst an sog. "Metall/ Chalkogenidglas/ Metall (MCM)"-Strukturen durchgeführt. Aus diesem Grunde wurde eine Metallschicht (Ag) auf das Chalkogenidglas aufgebracht. Die so hergestellten MCM-Strukturen wurden verwendet, um die elektrischen Eigenschaften der Chalkogenidglasschicht, wie z.B. den Membranwiderstand, zu bestimmen. Für die Messungen in Elektrolytlösung wurde der Metallkontakt auf der Oberseite der Chalkogenidglasschicht durch den Elektrolyten und eine Referenzelektrode für die elektrische Kontaktierung ersetzt. Abbildung 4.39 zeigt die schematische Darstellung der MCM-Struktur (links) sowie den Versuchsaufbau in Elektrolytlösung (rechts). Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen erfolgten in einem Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 100 kHz bei einer Wechselspannungsamplitude von 20 mV .

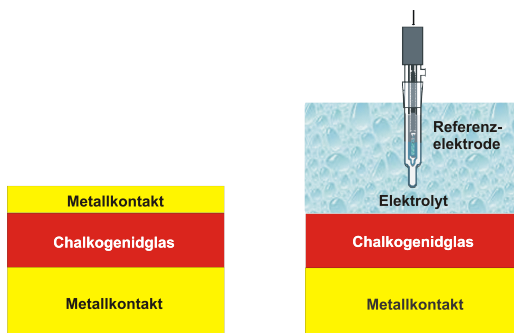


Abbildung 4.39: Schematische Darstellung der MCM-Struktur (links) sowie der μ ISE-Struktur mit Elektrolytkontakt und Referenzelektrode (rechts).

Abbildung 4.40 zeigt exemplarisch das Ergebnis einer Impedanzmessung zur Charakterisierung des Membranwiderstandes, dargestellt als Bode-Diagramm, für eine Cd^{2+} -selektive Chalkogenidglasschicht einer MCM-Struktur mit einer Dicke von 150 nm .

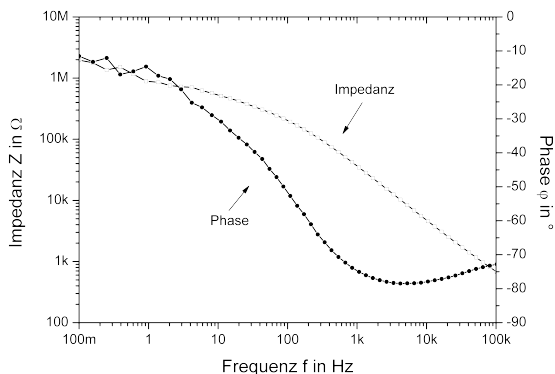


Abbildung 4.40: Impedanz und Phase der untersuchten MCM-Struktur mit einer Dicke der Chalkogenidglasschicht von 150 nm .

Bis zu einer Frequenz von etwa 10 Hz zeigte die Chalkogenidglasschicht Widerstandsverhalten, danach erkennt man zunehmend die kapazitiven Anteile. Die Impedanz der Chalkogenidglasschicht konnte hier bei einer Frequenz von 100 mHz zu etwa $2\text{ M}\Omega$ ermittelt werden. Um das Ergebnis dieser Impedanzmessung in Bezug auf den Membranwiderstand zu verifizieren, wurden Strom (I)/ Spannungs (U)-Kennlinien der MCM-Struktur aufgezeichnet. Es konnte bei den Experimenten beobachtet werden, dass bei Spannungen größer $-0,7\text{ V}$ die Schichten durch zu hohen Stromfluss zerstört werden. Deshalb wurden die I/U-Kurven im weiteren Verlauf der Untersuchungen im Spannungsbereich von $-0,5\text{ V}$ bis $0,5\text{ V}$ aufgenommen.

In Abbildung 4.41 ist beispielhaft das Ergebnis einer I/U-Messung für eine Schichtdicke des Chalkogenidglases von 150 nm abgebildet. Um die Reproduzierbarkeit der Messung zu überprüfen, wurde die Messung zwei Mal wiederholt (1. Messung und 2. Messung). Wie die Abbildung zeigt, stimmen die beiden Messungen gut überein. Die dargestellte Kurve ist nicht-linear, was möglicherweise auf den Metall-Chalkogenidglas-Kontakt zurückzuführen ist. Der Membranwiderstand der Chalkogenidglasschicht konnte auf Werte im Bereich von $1 - 2\text{ M}\Omega$ bestimmt werden.

Neben dieser grundlegenden Charakterisierung des Membranwiderstandes der MCM-Struktur wurden im nächsten Schritt Untersuchungen zum Einfluss der Schichtdicke der Chalkogenidglasschicht auf das Impedanzverhalten der μISE -Strukturen durchgeführt. Abbildung 4.42 zeigt das Ergebnis

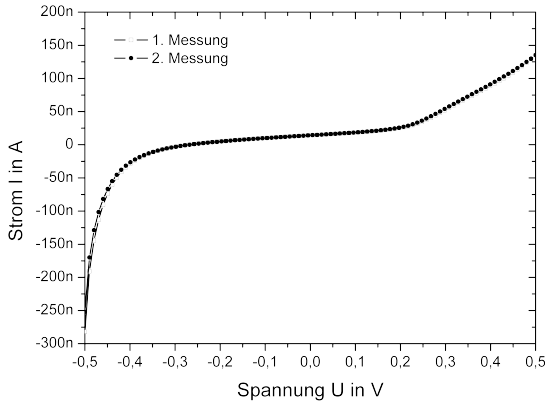


Abbildung 4.41: Strom/Spannungskurve einer MCM-Struktur mit einer Dicke der Chalkogenidglasschicht von 150 nm .

dieser Untersuchungen als Bode-Diagramm für μ ISE-Strukturen mit dem Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas mit Schichtdicken von 150 nm , 300 nm , 600 nm , 900 nm und 1200 nm . Die Messungen erfolgten jeweils in Basislösung ($0,1\text{ M KNO}_3 + 10^{-3}\text{ M HNO}_3$). Es zeigte sich hier eine deutliche Änderung in Abhängigkeit von der Schichtdicke bis zu einer Frequenz von etwa 100 Hz . Ausgehend von der 1200 nm dicken Chalkogenidglasschicht, sinkt die Impedanz mit abnehmender Schichtdicke (900 nm , 600 nm und 300 nm). Die Kennliniencharakteristik des Impedanzspektrums bleibt im Vergleich zur 1200 nm dicken Schicht jedoch nahezu erhalten. Eine Ausnahme bildet die Impedanz bei einer Schichtdicke von 150 nm ; zum Einen steigt diese sprunghaft an, zum Anderen ändert sich auch deren Kennliniencharakteristik. Es konnte hier kein "Sättigungseffekt" wie bei den anderen Schichtdicken bei 100 mHz beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung lässt sich in dem Modell der modifizierten Oberflächenschicht von Vlasov et al. finden [127, 138]. Diese modifizierte Oberflächenschicht liegt im Bereich von etwa 200 nm (siehe Kapitel 2.4). Im Bereich dieser Dicke würde das Sensorelement somit bis zum Metallkontakt nur noch aus der modifizierten Oberflächenschicht bestehen, was die Funktion des Sensors deutlich beeinflusst. Da in diesem Fall das "Bulk-Material" des Sensors fehlt, lässt sich erklären, dass bei einer Schichtdicke von 150 nm andere Impedanzwerte bzw. Charakteristika ermittelt wurden. Auch der Phasengang bestätigt das beschriebene Verhalten. Das Modell der modifizierten Oberflächenschicht für die konventionellen Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis besitzt somit für die in dieser Arbeit untersuchten μ ISE-Strukturen Gültigkeit und sollte

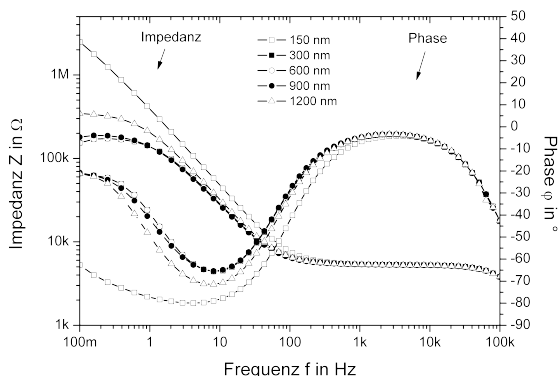


Abbildung 4.42: Impedanz und Phase von μ ISE-Strukturen bei Messungen mit unterschiedlichen Schichtdicken des Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasmaterials in Basislösung.

bei der nachfolgenden Modellierung des elektrischen Ersatzschaltbildes berücksichtigt werden.

Für die weiteren experimentellen Schritte wurden die μ ISE-Strukturen in Elektrolytlösung mit unterschiedlichem Cd^{2+} -Ionenkonzentration untersucht. Hierfür wurde exemplarisch eine Schichtdicke gewählt (1200 nm), die sowohl das Bulk-Material als auch die modifizierte Oberflächenschicht beinhaltet. Die Messungen wurden bei unterschiedlicher Cd^{2+} -Konzentration im Bereich zwischen $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ (pCd=6) und $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ (pCd=2) durchgeführt. Abbildung 4.43 zeigt exemplarisch das Ergebnis einer solchen Messung als Bode-Diagramm. Bei niedrigen Frequenzen (100 mHz – 10 Hz) lassen sich die Impedanz sowie die Phase eine deutliche Abhängigkeit von der Cd^{2+} -Ionenkonzentration erkennen. Bei ansteigender Cd^{2+} -Ionenkonzentration sinken die Impedanzwerte ab, die Phase steigt an. Kombiniert man hier das von Vlasov et al. entwickelte Modell der modifizierten Oberflächenschicht mit dem Modell einer Elektrode dritter Ordnung, so lässt sich dieses Absinken der Impedanz bei zunehmender Ionenkonzentration erklären [127, 218]: Bei der Ionenaustauschreaktion des Cadmium aus der Chalkogenidglasschicht bzw. der modifizierten Oberflächenschicht mit dem Cadmium im Elektrolyten wird weiterhin auch Ag umgesetzt. Das Ag kann in das Chalkogenidglas eindiffundieren und die Impedanz des Materials ändern. Aufgrund der Erhöhung der Leitfähigkeit sinkt bei steigender Cd^{2+} -Ionenkonzentration die Impedanz des Chalkogenidglases.

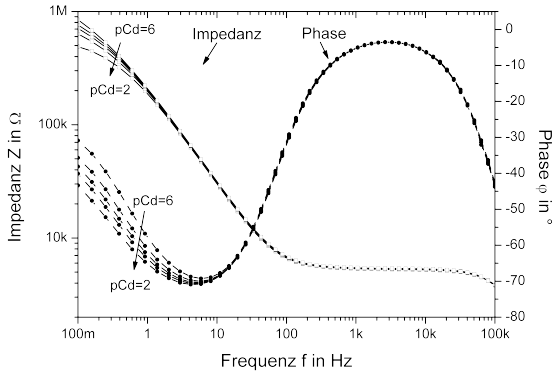


Abbildung 4.43: Impedanz und Phase der μ ISE-Struktur bei Messungen in Lösung mit unterschiedlicher Cd^{2+} -Konzentration mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglasmaterial mit einer Schichtdicke von 1200 nm.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurde das elektrische Ersatzschaltbild für die μ ISE-Strukturen unter Berücksichtigung der Schichten und Grenzflächen aufgebaut: Das Chalkogenidglasmaterial kann als Ionenleiter bzw. Elektronenleiter klassifiziert werden. In der Literatur konnte bei den konventionellen Bulk-Elektrodenmaterialien eine Ag-Ionenleitfähigkeit nachgewiesen werden [127, 227, 228]. Der Übergang zwischen der Chalkogenidglas-schicht (Ionenleiter bzw. Elektronenleiter) und dem Metallkontakt (Elektronenleiter) kann durch einen Widerstand $R_{me-chal}$ parallel zu einer Kapazität $C_{me-chal}$ beschrieben werden. Im elektrischen Ersatzschaltbild lässt sich die Impedanz des Chalkogenidglasmaterials als Parallelschaltung des Widerstandes R_{chal} und der Kapazität C_{chal} darstellen. Nach Vlasov et al. bildet sich nach dem Kontakt des Chalkogenidglases mit der Elektrolytlösung eine sog. modifizierte Oberflächenschicht aus, die spezielle Austauschplätze für das jeweils nachzuweisende Schwermetallion besitzt. Dieses Modell konnte für eine Reihe von entwickelten Chalkogenidglasmaterialien angewendet werden [126, 127, 136, 138]. Die durchgeführten Untersuchungen an den μ ISE-Strukturen haben gezeigt, dass dieses Modell auch für die Dünnschichtsensoren Gültigkeit besitzen kann. Für das elektrische Ersatzschaltbild wird deshalb die Impedanz der modifizierten Oberflächenschicht, in Kombination mit elektrochemischen Interface-Elementen, wie z.B. dem Ladungstransferwiderstand und der Doppelschichtkapazität, als Parallelschaltung zwischen Widerstand R_{int} und Kondensator C_{int} dargestellt. Weiterhin wird diese Grenzfläche durch die Abbildung von Oberflächeninhomogenitäten, die aus dem Herstellungsprozess resultieren, um ein sog. "constant phase element (CPE)" ergänzt. Das CPE beschreibt einen nicht-idealen Kondensator und

lässt sich, wie folgt, beschreiben [108, 229]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^P} \quad (4.3)$$

Die Kapazität des CPE wird hier durch die Konstante T gekennzeichnet. Zur Änderung des Phasenwinkels wird P verwendet. Bei $P=1$ entspricht das CPE einem idealen Kondensator.

Der Elektrolyt wurde als ohmscher Widerstand betrachtet werden und wird in R_Σ mit Kabelwiderständen, etc. zusammengefasst. Weiterhin haben Untersuchungen an der Referenzelektrode gezeigt, dass diese auch in erster Näherung als ohmscher Widerstand (bis ca. 10 kHz) betrachtet werden kann. Der Wert wird ebenfalls in R_Σ zusammengefasst. Zur vollständigen Charakterisierung des Messaufbaus muss bei der Modellierung noch die Eingangsimpedanz Z_{mess} (Eingangskapazität C_{in}) des Messgerätes berücksichtigt werden. Die Gesamtimpedanz Z_{ges} des Versuchsaufbaus ergibt sich somit zu:

$$Z_{ges} = (Z_{me-chal} + Z_{chal} + Z_{int} + R_\Sigma) \parallel Z_{mess} \quad (4.4)$$

In der Gleichung repräsentiert $Z_{me-chal}$ die Impedanz des Übergangs zwischen Metall und Chalkogenidglasschicht, Z_{chal} die Impedanz der Chalkogenidglasschicht, Z_{int} in Kombination mit Z_{CPE} die Impedanz der modifizierten Oberflächenschicht sowie die Phasengrenze "Fest/Flüssig", R_Σ alle ohmschen Widerstände der Messkette (Referenzelektrode, Kontaktwiderstände, etc.) und Z_{mess} die Impedanz des Messsystems. Das elektrische Ersatzschaltbild mit den einzelnen Komponenten der Versuchsanordnung ist in Abbildung 4.44 schematisch dargestellt.

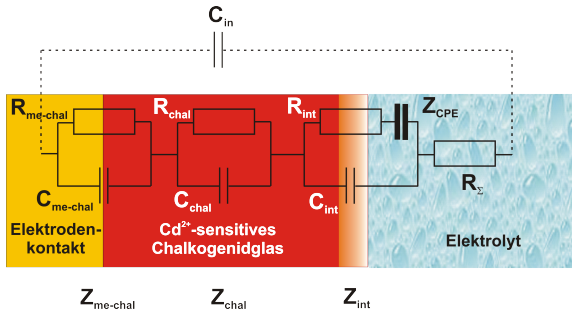


Abbildung 4.44: Schematische Darstellung des elektrischen Ersatzschaltbildes des Messaufbaus einer μ ISE-Struktur mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglas.

Um die gemessenen Impedanzdaten der μ ISE-Struktur mit dem in Abbildung 4.44 aufgestellten elektrischen Ersatzschaltbild zu vergleichen, wurden beide Daten exemplarisch bei einer Cd^{2+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ gegenübergestellt. Die gemessenen Impedanzdaten wurden dabei mit dem entwickelten elektrischen Ersatzschaltbild angefitet. Als konstante Parameter wurden der Membranwiderstand R_{chal} ($\sim 1 \text{ M}\Omega$), die ohmschen Widerstände R_{Σ} ($\sim 5 \text{ k}\Omega$) sowie die Eingangskapazität des Messgerätes C_{in} ($\sim 240 \text{ pF}$) verwendet. Die Gegenüberstellung der gemessenen Daten mit dem durchgeführten Fit ist in Abbildung 4.45 dargestellt.

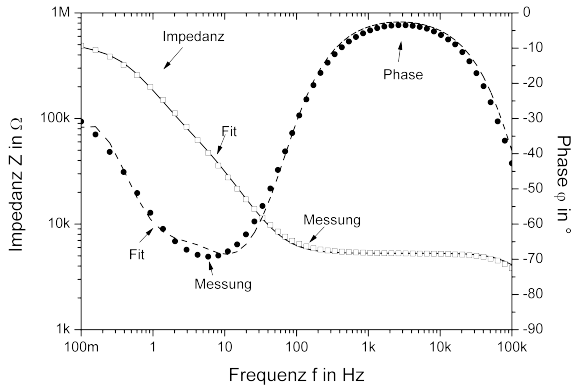


Abbildung 4.45: Gegenüberstellung der gemessenen Impedanz- und Phasenwerte der Messkette (Punkte) und der Daten des Fit (durchgezogene Linien) für die μ ISE-Struktur mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglasmaterial bei einer Cd^{2+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

In der Abbildung stellen die Punkte die gemessenen Daten dar, die durchgezogenen Linien zeigen das Ergebnis des Fit. Bei den Werten der Impedanz zeigt der Fit eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten über den gesamten Frequenzbereich. Bei der Phase stimmt der Fit im Frequenzbereich zwischen 70 Hz und 100 kHz mit den gemessenen Daten gut überein, im Bereich zwischen 100 mHz und 70 Hz lassen sich leichte Abweichungen von den Messwerten erkennen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit dem in Abbildung 4.44 definierten physikalischen Ersatzschaltbild eine deutlich bessere Modellierung der Messdaten möglich ist, als beispielsweise bei einem von Cali et al. [224] gewählten Modell.

Cd^{2+} -selektiver Chalkogenidglassensor auf der Basis einer EIS-Struktur:

Für die Untersuchungen an den hergestellten EIS-Strukturen wurden, analog zu den Experimenten mit den μ ISE-Strukturen, Impedanzmessungen bei unterschiedlichen Schichtdicken sowie bei unterschiedlicher Cd^{2+} -Ionenkonzentration durchgeführt. Das für die Untersuchung verwendete p-dotierte Halbleitermaterial wurde mit einem Isolator (SiO_2 , 30 nm) beschichtet.

Für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen an den EIS-Strukturen wurde zunächst, wie bei den getesteten μ ISE-Strukturen, der Einfluss der Dicke der Chalkogenidglasschicht überprüft. Um diesen Einfluss der Schichtdicke auf das Impedanzspektrum zu charakterisieren, wurden EIS-Strukturen mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglasmaterial mit Schichtdicken von 150 nm, 300 nm, 600 nm, 900 nm und 1200 nm hergestellt. Die Messungen bei den unterschiedlichen Schichtdicken wurden, analog zu den μ ISE-Strukturen, jeweils in Basislösung (0,1 M KNO_3 + 10^{-3} M HNO_3) im Verarmungsbereich bei $-0,7$ V zwischen 100 mHz und 100 kHz bei einer Wechselspannungsamplitude von 20 mV durchgeführt. Abbildung 4.46 zeigt das Ergebnis einer Impedanzmessreihe als Bode-Diagramm.

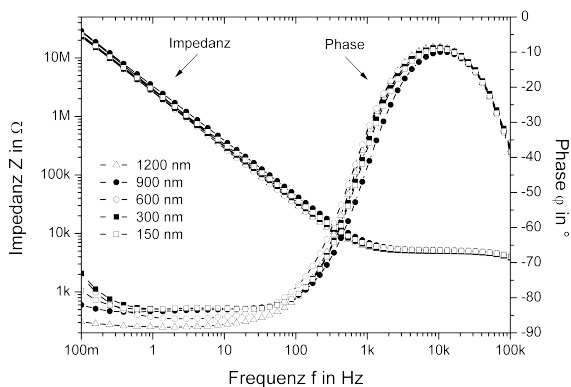


Abbildung 4.46: Impedanz und Phase von EIS-Strukturen bei Messungen mit unterschiedlichen Schichtdicken des Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasmaterials im Verarmungsbereich ($-0,7$ V).

Für unterschiedliche Schichtdicken des Chalkogenidglases lassen sich bei der Impedanz nur geringe Änderungen beobachten. Darüber hinaus lässt sich bei der Phase in Folge der dominierenden Isolatorkapazität keine eindeutige Schichtdickenabhängigkeit zuordnen. Weiterhin wurden die EIS-Strukturen, exemplarisch mit einer Schichtdicke von 1200 nm, in Cd^{2+} -Lösung untersucht. Die einzelnen Impedanzmessungen wurden in einem Konzentrations-

bereich zwischen $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ($\text{pCd}=6$) und $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ($\text{pCd}=2$) durchgeführt, um mögliche Änderungen der Impedanzwerte bei unterschiedlichen Cd^{2+} -Konzentrationen zu beobachten. Aus Abbildung 4.47 erkennt man, dass bei der Untersuchung der Impedanz der EIS-Struktur mit abgeschiedener Chalkogenidglasschicht bei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen ebenfalls nur geringfügige Änderungen im Impedanzverhalten bzw. bei der Phase bei niedrigen Frequenzen (100 mHz bis etwa 100 Hz) vorhanden sind. Im Gegensatz zu den Resultaten der μISE -Strukturen sind die Änderungen der Impedanz- und Phasenwerte jedoch deutlich geringer, was sich letztendlich anhand der hohen, sich überlagernden Impedanz der SiO_2 -Schicht erklären lässt.

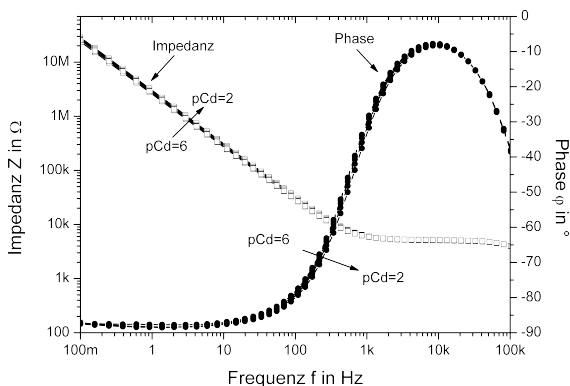


Abbildung 4.47: Impedanz und Phase einer EIS-Struktur bei Messungen in Lösung mit unterschiedlicher Cd^{2+} -Konzentration im Verarmungsbereich ($-0,7 \text{ V}$) mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglasmaterial.

Für eine bessere Darstellung dieser kleinen Änderungen wurden die gemessenen Daten zusätzlich in ein Nyquist-Diagramm überführt (siehe Abbildung 4.48). Die Richtung der ansteigenden Frequenz ist in der Abbildung dargestellt. Allerdings lässt sich auch bei dieser Darstellung keine eindeutige Abhängigkeit bei sich ändernder Ionenkonzentration zuordnen.

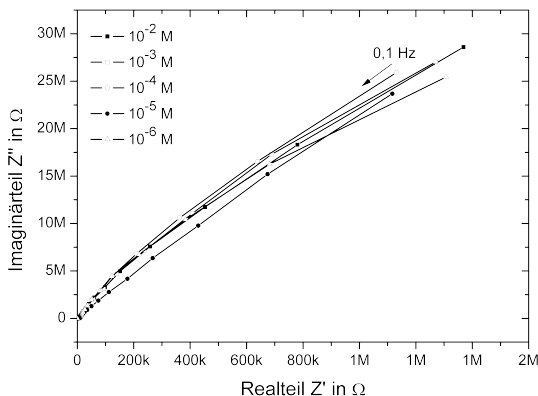


Abbildung 4.48: Realteil und Imaginärteil einer EIS-Struktur bei Messungen in Lösung mit unterschiedlicher Cd^{2+} -Konzentration im Verarmungsbe-
reich (-0,7 V) mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglasmaterial.

Für den Aufbau des elektrischen Ersatzschaltbildes der EIS-Struktur mit der Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasschicht wurde versucht, das bei den μ ISE-Strukturen erstellte Modell zu übernehmen und dementsprechend weiterzu-
entwickeln. Der Kontakt zur Chalkogenidglasschicht besteht hier nicht nur
aus einer Metallschicht, sondern aus einer Halbleiter-Isolator-Struktur mit
Rückseitenkontakt. Dieser Teil lässt sich vereinfacht im Bereich der Anrei-
cherung durch die dominierende Isolatorkapazität C_{iso} beschreiben. Im Be-
reich der Verarmung wird das Modell durch eine Reihenschaltung der Ver-
armungskapazität C_{dpl} ergänzt [84, 230, 231]. Das modifizierte elektrische
Ersatzschaltbild mit den einzelnen Komponenten des Versuchsaufbaus ist in
Abbildung 4.49 dargestellt.

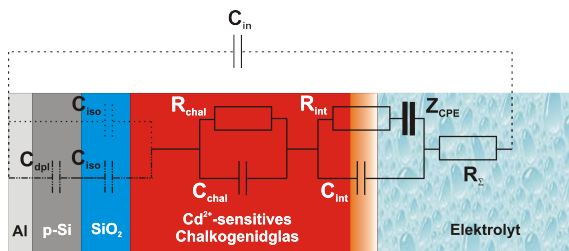


Abbildung 4.49: Schematische Darstellung des elektrischen Ersatzschalt-
bildes des Messaufbaus einer feldeffektbasierten EIS-Struktur mit Cd^{2+} -
selektivem Chalkogenidglas.

Die gemessenen Impedanzdaten wurden mit dem für die EIS-Strukturen entwickelten und modifizierten elektrischen Ersatzschaltbild angefitet. Als konstante Parameter wurden die Kapazitäten der Halbleiter-Isolator-Struktur C_{iso} bzw. C_{dpl} (gemeinsam $\sim 84 \text{ nF}$), der Membranwiderstand R_{chal} ($\sim 1 \text{ M}\Omega$), die ohmschen Widerstände R_{Σ} ($\sim 5 \text{ k}\Omega$) sowie die Eingangskapazität des Messgerätes C_{in} ($\sim 240 \text{ pF}$) gewählt. Die Gegenüberstellung der gemessenen Daten bei einer Cd^{2+} -Ionenkonzentration von $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ mit dem durchgeführten Fit ist in Abbildung 4.50 dargestellt.

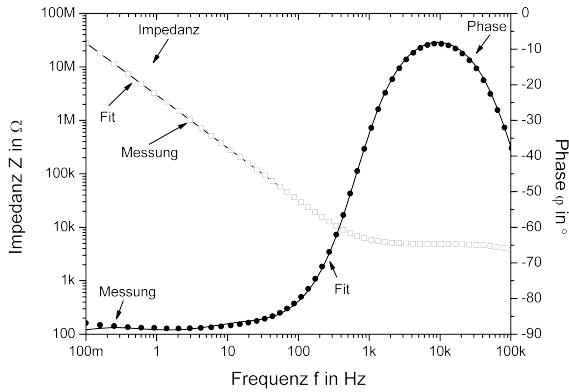


Abbildung 4.50: Gegenüberstellung der gemessenen Impedanz- und Phasenwerte der Messkette und der Daten des Fit für die EIS-Struktur mit Cd^{2+} -selektivem Chalkogenidglasmaterial im Verarmungsbereich bei einer Cd^{2+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Die Abbildung zeigt eine gute Übereinstimmung der Fitkurve mit den gemessenen Impedanzdaten. Es konnte somit nachgewiesen werden, dass das aufgebaute elektrische Ersatzschaltbild auf die in dieser Arbeit untersuchten EIS-Strukturen erfolgreich angewendet werden konnte.

Anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten impedanzspektroskopischen Untersuchungen für die chalkogenidglasbasierten μ ISE- und EIS-Strukturen konnte untermauert werden, dass das Modell der modifizierten Oberflächenschicht von Vlasov et al. auch für die Dünnschichtsensoren Anwendung finden kann. Sensoren mit einer Schichtdicke der Chalkogenidglas-schicht von weniger als 200 nm lassen sich allerdings nicht mehr anhand des in der Literatur postulierten Modells der modifizierten Oberflächenschicht beschreiben. Die daraus resultierende Fragestellung, in wieweit dies die Funktionalität und den Potentialbildungsmechanismus solcher Dünnschichtsensoren nachhaltig beeinflusst, sollte in weiterführenden Untersuchungen detaillierter verfolgt werden.

4.5 Abschließender Vergleich

Im Rahmen dieser Arbeit wurden μ ISE-Strukturen für den Nachweis von Cd^{2+} -, Pb^{2+} -, Cu^{2+} -, Ag^{+} - und Tl^{+} -Ionen in Flüssigkeiten realisiert. Die Herstellung der Sensormembranen auf der Basis von Chalkogenidglasschichten erfolgte mittels PLD-Prozess. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der untersuchten μ ISE-Strukturen finden sich in Tabelle 4.9 und Tabelle 4.10.

Weiterhin wurden feldeffektbasierte Transducerstrukturen für den Einsatz als Schwermetallsensoren in Flüssigkeiten untersucht. Als Transducerstrukturen wurden die EIS-Struktur, die LAPS-Struktur und der ISFET verwendet. Für einen direkten Vergleich der unterschiedlichen Transducerstrukturen wurden alle Sensorstrukturen exemplarisch mit dem Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas-Materialsystem $CdSAgIAS_2S_3$ mittels PLD-Prozess ausgerüstet. Die Experimente sollten zeigen, inwieweit sich mit unterschiedlichen Transducerstrukturen und identischer Sensormembran vergleichbare Ergebnisse erzielen lassen. Als Sensorparameter wurden im Rahmen dieser Untersuchungen die Sensitivität, die Ansprechzeit, die untere Nachweisgrenze, die Drift sowie die Stabilität der jeweiligen Transducerstruktur ermittelt und mit den Ergebnissen der zuvor charakterisierten μ ISE-Strukturen verglichen. In Tabelle 4.12 sind die ermittelten Ergebnisse der einzelnen Transducerstrukturen zusammengefasst.

Tabelle 4.12: Vergleich der elektrochemischen Parameter der μ ISE-, EIS-, LAPS- und ISFET-Strukturen mit dem Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglas $CdSAgIAS_2S_3$.

Transducer-Struktur:	μ ISE	EIS	LAPS	ISFET
Sensitivität [mV/pCd]:	25,5	25,0	24,5	25,1
Ansprechzeit $t_{90\%}$ [s]:	30	20	7	12
untere NWG [mol/l]:	$7 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$
Drift [mV/Tag]:	1,5	3	3	3,3
Stabilität [Tag]:	>50	>50	>50	>50

Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen konnten zeigen, dass die jeweiligen Sensorparameter der untersuchten Transducerstrukturen vergleichbare Ergebnisse aufweisen. Die ermittelten Sensitivitäten der einzelnen Transducerstrukturen sind nahezu identisch. Die Ansprechzeit liegt bei den untersuchten μ ISE-Strukturen bei 30 s. Die feldeffektbasierten Transducerstrukturen konnten hier eine kürzere Ansprechzeit von jeweils 20 s (EIS), 7 s (LAPS) und 12 s (ISFET) zeigen. Der limitierende Faktor ist hier allerdings die Zeitauflösung der einzelnen Messsysteme. Die Drift der feldeffektbasierten Transducerstrukturen ist miteinander vergleichbar. Der Wert liegt hier bei etwa 3 mV/Tag. Die μ ISE zeigte hier eine geringere Drift von 1,5 mV/Tag. Die untere Nachweisgrenze ($\sim 6 \cdot 10^{-7}$ mol/l) sowie die bis dato erreich-

te Stabilität (>50 Tage) der einzelnen Transducerstrukturen sind miteinander vergleichbar. Die Untersuchungen konnten exemplarisch belegen, dass die mittels PLD-Prozess hergestellten Sensormembranen auf der Basis von Chalkogenidglasschichten auf unterschiedlichen Transducerstrukturen abgedruckt werden können. Die physikalischen Charakterisierungen der einzelnen Transducerstrukturen zeigten nahezu identische Resultate. Weiterhin lieferten die unterschiedlichen Strukturen vergleichbare Ergebnisse bei der Ermittlung der jeweiligen Sensorparameter. Im Folgenden werden die einzelnen Transducerstrukturen in Bezug auf ihre "Praxistauglichkeit" bzw. den Einsatz als Sensor in Flüssigkeiten diskutiert.

μ ISE-Struktur:

Die Herstellung der μ ISE-Strukturen kann im Vergleich zu den dargestellten ISFETs "einfach" auf Waferebene realisiert werden. Silizium wird hier in Kombination mit einer Isolatorschicht (SiO_2) als Trägermaterial verwendet. Die elektrische Kontaktierung der Sensormembran wird über ein Metallschichtsystem (Ti, Pt, Au) hergestellt. Die μ ISE-Strukturen lassen sich prinzipiell ohne lithographische Schritte, lediglich unter Zuhilfenahme einer Schattenmaske für die eigentliche Chalkogenidglasschicht, herstellen, was für eine spätere Fertigung dieser Strukturen einen deutlichen Kostenvorteil gegenüber anderen Transducerstrukturen (z.B. ISFET) bietet. Weiterhin können, wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, Sensorarraystrukturen auf der Basis der μ ISE (mittels zusätzlicher lithographischer Schritte) hergestellt werden. Auch hier ist eine zukünftige kostengünstige Herstellung dieser Strukturen denkbar.

Das Auslesen des Messsignals erfolgt durch die Detektion einer Potentialänderung an der Sensormembran in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration in der Lösung im Vergleich zu einer Referenzelektrode. Aufgrund der sehr hohen Impedanz der Sensormembran darf bei der Messung idealerweise kein Strom fließen, da ansonsten das Potential zusammenbrechen würde. Um die Spannungsmessung "quasi" stromlos durchzuführen, ist daher ein Messsystem mit einer hochohmigen Eingangsimpedanz notwendig ($> 10^9 \Omega$). Die Eingangsimpedanz des Messsystems muss dabei um ein vielfaches höher liegen als die Impedanz der zu untersuchenden Sensormembran. Die μ ISE-Strukturen können sowohl als verkapselter Sensor als auch direkt in einer Messzelle eingesetzt werden. Die Stabilität des Sensors in der Flüssigkeit ist daher abhängig von der verwendeten Sensormembran bzw. dem Material, welches für die Verkapselung verwendet wurde.

In Kombination mit der vorgestellten gepulsten Laserabscheidung zur Herstellung der Sensormembranen können mit der μ ISE-Struktur zukünftige kostengünstige Einzelsensorsysteme aber auch Sensorarraysysteme für den Nachweis von Schwermetallen in Flüssigkeiten aufgebaut werden.

EIS-Struktur:

Bei der EIS-Struktur ist die Herstellung des Sensorchips mittels Silizium-Technologie ebenfalls kostengünstig möglich, da hier lithographische Prozessschritte komplett entfallen. Die EIS-Struktur wird aus einem Siliziumwafer mit einer Isolatorschicht (SiO_2) hergestellt. Zusätzlich wird eine Sensormembran auf die Isolationsschicht aufgebracht (z.B. mittels PLD- oder LPCVD-Prozess). Zur elektrischen Kontaktierung auf der Rückseite des Chips wird ein Metallkontakt (z.B. Al) aufgedampft. Für den Aufbau von Sensorarraysystemen ist die EIS-Struktur nur bedingt geeignet, da die Realisierung der einzelnen elektrischen Kontaktierungen sowie die elektrische Isolierung der Bereiche auf dem Wafer sehr aufwändig wären.

Das Messsignal wird mittels C/V- bzw. ConCap-Messungen ausgelesen (siehe Kapitel 3.2.2). Die Änderung der Kapazität der EIS-Struktur kann direkt mit der Ionenkonzentration der Messlösung in Bezug gesetzt werden. Die Bestimmung der Kapazität erfolgt durch das Anlegen einer DC-Spannung mit einer überlagerten AC-Spannung mit definierter Frequenz und kleiner Amplitude. Die DC-Spannung gibt dabei den Arbeitspunkt vor und erzeugt ein "Grundverhältnis" zwischen Isolator- und Feldeffektkapazität im Silizium. Die überlagerte AC-Spannung beeinflusst die Gesamtimpedanz im Sensorsystem, was zu einem Stromfluss führt. Durch die AC-Spannung und den resultierenden phasenverschobenen AC-Strom lässt sich somit der Betrag der Impedanz sowie die Phasenverschiebung ermitteln. Die Änderung der Kapazität aufgrund einer variierenden Ionenkonzentration im Elektrolyten kann nun mittels eines Ersatzschaltbildes (RC parallel oder RC in Reihe) berechnet werden. Bei der ConCap-Messung wird eine Soll-Kapazität der EIS-Struktur fest vorgegeben. Durch einen Regelkreis wird die DC-Spannung variiert, bis die Kapazität auf den zuvor definierten Wert eingeregelt wird. Die Regeldifferenz entspricht hier direkt der Potentialänderung an der Grenzfläche zwischen der Sensormembran und dem Elektrolyten.

Die Impedanzmessung und der Regelkreis für die ConCap-Messung stellen einen hohen messtechnischen Aufwand dar. Weiterhin müssen die Messungen in einem lichtdichten Faradaykäfig durchgeführt werden, um Störungen des Messsignals zu vermeiden. Die EIS-Strukturen können sowohl als verkapselte "Eintaachelektrode" als auch in einer Messzelle untersucht werden. Die Stabilität der Sensorstruktur ist hier wiederum abhängig von dem verwendeten Verkapselungsmaterial bzw. der Sensormembran. Beispielsweise konnte die Messung des pH-Wertes mit einer Ta_2O_5 -Sensormembran auch nach über 30 CIP-Zyklen (CIP: Cleaning in Place), einem Reinigungsverfahren in der Lebensmittelindustrie, gezeigt werden [82].

Die Herstellung der EIS-Struktur lässt sich kostengünstig durch den einfachen Aufbau realisieren. Jedoch ist derzeit das Auslesen des Messsignals aufwändig. Kommerzielle Messgeräte sind derzeit nicht vorhanden, daher muss auf teure (oft überdimensionierte) Messbrücken zurückgegriffen werden. Allerdings sind in der Literatur erste Ansätze für die Entwicklung eines tragba-

ren Messsystems beschrieben [232]. Weiterhin sind Sensorarraysysteme auf der Basis von EIS-Strukturen nur unter hohem technologischen Aufwand zu realisieren.

LAPS-Struktur:

Die Herstellung der LAPS-Struktur kann in einem ähnlichen Prozessprotokoll, wie bei der zuvor beschriebenen EIS-Struktur, erfolgen. Der Aufbau des Sensorchips ist hier nahezu identisch. Im Gegensatz zu den EIS-Strukturen wird der elektrische Kontakt auf der Rückseite zusätzlich partiell entfernt. Dies ist für die Beleuchtung des Sensorchips mit z.B. einer IR-Lichtquelle notwendig. Der Photostrom als Messsignal wird dabei immer nur lokal an der beleuchteten Stelle erzeugt und erlaubt somit eine gezielte Adressierung unterschiedlicher "Messspots" auf dem Sensorchip. Dies ist gerade für die Konzipierung von Sensorarraysystemen von Interesse, da hier elektrische Leiterbahnen entfallen. Die Adressierung der einzelnen "Messspots" kann über eine Vielzahl von IR-Lichtquellen erfolgen.

Das Messsignal wird bei der LAPS-Struktur mittels I/U- bzw. "constant current"-mode Messungen ausgelesen (siehe Kapitel 3.2.3). Die Änderung des resultierenden Photostroms der Struktur kann in Korrelation zur Ionenkonzentration in der Messlösung gesetzt werden, denn die mittels einer IR-Lichtquelle im Halbleiter lokal erzeugte Menge an Ladungsträgern wird von der lokalen Feldeffektkapazität vorgegeben. Diese hängt wiederum von der Ionenkonzentration im Elektrolyten ab. Die Amplitude ist somit proportional zur Ionenkonzentration. Aus der Modulation der Lichtquelle resultiert ebenfalls ein modulierter Photostrom, welcher als Messsignal ausgelesen und über einen Lock-in-Verstärker mit einem hohen Signal/Rausch-Verhältnis gemessen werden kann. Beim CC-Modus wird über eine Regelung der Photostrom auf den zuvor definierten Wert eingeregelt. Dazu wird analog zur EIS-Struktur die DC-Spannung variiert. Die Änderung des Potentials an der Grenzfläche zwischen der Sensormembran und dem Elektrolyten ist somit ebenfalls proportional zur Regeldifferenz. Das Auslesen des Messsignals ist hier einfacher als bei der EIS-Struktur, aber aufwändiger als beispielsweise bei den μ ISE-Strukturen. Weiterhin fehlen derzeit geeignete und kostengünstige IR-Lichtquellen für die Herstellung von hochauflösenden LAPS-Messsystemen. Die Stabilität des Sensorchip ist hier, wie bei den EIS-Strukturen, durch die Stabilität der Sensormembran determiniert. Eine verkapselte "Eintauchversion" existiert für das LAPS-System derzeit nicht. Der Sensorchip der LAPS-Struktur lässt sich ebenfalls (im Vergleich zur ISFET-Struktur) kostengünstig realisieren. Auch ist das LAPS-System für den Aufbau von Sensorarraysystemen von Interesse. Bei der Auswertelektronik sind derzeit keine kommerziellen Systeme für portable Anwendungen verfügbar. Erste Ansätze für die Herstellung von portablen LAPS-Systemen sind in der Literatur beschrieben [186, 187, 223].

ISFET:

Im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Transducerstrukturen ist die Herstellung der ISFETs wesentlich aufwändiger. So muss beispielsweise zur Prozessierung der Strukturen ein modifizierter CMOS-Prozess verwendet werden. Die Herstellung der ISFETs ist somit nur in hohen Stückzahlen rentabel. Sensorarraysysteme können mit dieser Technologie realisiert werden. Der große Vorteil des ISFET liegt in dessen Eigenschaften als Impedanzwandler. So können auch sehr hochohmige Sensormembranen mit einfachen Auslesesystemen charakterisiert werden. Weiterhin sind auch sehr kleine (z.B. im μm -Bereich) Baugrößen möglich.

Bei den ISFETs wird das Messsignal im "constant charge (bzw. constant current)"-mode ausgelesen. Bei diesem Messmodus wird ebenfalls der Strom zwischen Source und Drain konstant gehalten. Ändert sich infolge einer Konzentrationsänderung im Elektrolyten das Grenzflächenpotential der ISFET-Struktur, so wird über eine Regelung die Gate-Spannung (appliziert über die Referenzelektrode) variiert, um den Strom zwischen Source und Drain konstant zu halten. Die Gate-Spannung ist proportional zu den Änderungen an der Grenzfläche zwischen der Sensormembran und dem Elektrolyten. Das Signal des ISFET kann somit, in Abhängigkeit der Ionenkonzentration in der Messlösung, direkt als Spannungsänderung detektiert werden. Da der Stromfluss zwischen Source und Drain aus einer niederohmigen Quelle kommen kann und die Messung des Source/Drain-Stromes einfach möglich ist, benötigt man für das Auslesen des Messsignals des ISFET keine komplexe Auswertelektronik. Die Stabilität der ISFETs hängt auf der einen Seite wieder von der Sensormembran ab. Auf der anderen Seite spielt die Passivierung des Chips gerade gegenüber aggressiver Messlösung eine große Rolle, um beispielsweise eine Korrosion der Leiterbahnen zu verzögern. Vor dem Hintergrund praktischer Applikationen stellt dies immer noch eins der bisher nicht ausreichend gelösten Hauptprobleme bei bisherigen ISFET-Entwicklungen dar.

Die Herstellung der ISFETs ist aufgrund der Struktur komplex und kostenintensiv. Allerdings hat der ISFET den großen Vorteil gegenüber den anderen untersuchten Transducerstrukturen, dass er direkt "on-chip" eine Impedanzwandlung vornehmen kann, was den messtechnischen Aufbau vereinfacht und die Signalstabilität bei der Übertragung entscheidend verbessert.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorgestellten Arbeit wurden neuartige Dünnschichtsensoren auf der Basis von Chalkogenidglasmaterialien für die Messung von Schwermetallen in Flüssigkeiten hergestellt und charakterisiert. Als Schichtabscheidungsverfahren zur Herstellung der Sensormembranen wurde die gepulste Laserabscheidung verwendet. Als Ausgangsmaterialien wurden Chalkogenidgläser eingesetzt, die auch für konventionelle Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis Verwendung finden. Für die Herstellung der Sensormembranen mittels PLD-Prozess wurden Chalkogenidglasmaterialien auf der Basis von $CdSAgIAs_2S_3$ (Cd^{2+} -Nachweis), $PbSAgIAs_2S_3$ (Pb^{2+} -Nachweis), $CuAgAsSe$ (Cu^{2+} -Nachweis), $AgIAs_2S_3$ (Ag^+ -Nachweis) und $TlIAgIAs_2S_3$ (Tl^+ -Nachweis) eingesetzt. Die physikalische Charakterisierung der Dünnschichtsensoren konnte einen nahezu homogenen stöchiometrischen Transfer vom gegebenen Targetmaterial zum Siliziumsubstrat zeigen. Beim Cu^{2+} -selektiven Chalkogenidglasmaterial $CuAgAsSe$ leidet die Stöchiometrie geringfügig. Hier konnten geringe Änderungen in der Stöchiometrie für die Elemente As und Se nachgewiesen werden. Weiterhin zeigte sich für das Pb^{2+} -selektive Chalkogenidglasmaterial $PbSAgIAs_2S_3$ eine Abweichung der Stöchiometrie bei den Elementen Ag und I. Bei der elektrochemischen Charakterisierung konnte allerdings kein Zusammenhang mit Änderungen in den Sensorparametern bei dem Pb^{2+} -selektiven Chalkogenidglasmaterial festgestellt werden. Bei dem Cu^{2+} -selektiven Chalkogenidglasmaterial konnte bei der Sensitivität eine Abweichung vom theoretischen Verhalten hin zu höheren Sensitivitäten nachgewiesen werden. Allerdings zeigen hier auch die konventionellen Bulk-Elektroden für den Cu^{2+} -Nachweis ein vergleichbares Verhalten. Es besteht somit die Möglichkeit, von einem Targetmaterial eine Vielzahl von Dünnschichtsensoren herzustellen. Dies bietet im Vergleich zur Herstellung der konventionellen Bulk-Elektroden einen deutlichen Kostenvorteil. Eine Übersicht der ermittelten Depositionsraten sowie der Bewer-

tung der Stöchiometrie findet sich in Tabelle 4.6.

Neben der physikalischen Charakterisierung wurden die hergestellten Dünnschichtsensoren mittels ionenselektiver Potentiometrie auch elektrochemisch charakterisiert. Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen finden sich in Tabelle 4.9 und Tabelle 4.10. Die Untersuchungen konnten zeigen, dass die Sensorparameter der hergestellten Dünnschichtsensoren mit denen der konventionellen Bulk-Elektroden vergleichbar sind. Es konnte somit eine Miniaturisierung der Sensormembranen demonstriert werden. Gerade die hohe Stabilität der Sensormembranen (von derzeit bis zu 200 Tagen) macht die Dünnschichtsensoren für anwendungsorientierte Untersuchungen (z.B. in der Umweltanalytik) interessant.

Im nächsten Schritt wurde eine neuartige Sensorarraystruktur auf Siliziumbasis entwickelt und hergestellt. Bei den technologischen Aspekten zur Herstellung der Sensorarraystruktur wurde der spätere Einsatz in Flüssigkeiten berücksichtigt. Durch vergrabene Leiterbahnstrukturen wurde die Oberseite des Arraychips planarisiert, um eine optimale Abscheidung der späteren anorganischen ONO-Passivierungsschicht zu gewährleisten (siehe Kapitel 3.3). Für grundlegende elektrochemische Untersuchungen der Sensorarraystrukturen wurden drei unterschiedliche Sensormembranen für den Nachweis von Cd^{2+} (Material: $CdSAgIAS_2S_3$)-, Pb^{2+} (Material: $PbSAgIAS_2S_3$)-, und Cu^{2+} (Material: $CuAgAsSe$)-Ionen in Flüssigkeiten mittels PLD-Prozess abgeschieden. Die Untersuchungen wurden in $Cd(NO_3)_2$ -, $Pb(NO_3)_2$ - und $Cu(NO_3)_2$ -Lösung durchgeführt. Im direkten Vergleich zu den konventionellen Bulk-Elektroden auf Chalkogenidglasbasis konnten korrespondierende Werte bei den unterschiedlichen Sensitivitäten nachgewiesen werden (nach Legin et al.) [217]. Das Verhalten der Cd^{2+} - sowie Pb^{2+} -selektiven Sensormembran bei der Messung in Cu^{2+} -haltiger Lösung weicht von den publizierten Werten für die konventionellen Bulk-Elektroden ab. Eine mögliche Ursache hierfür liegt in einer abweichenden Materialzusammensetzung. Weiterhin kann u.a. eine Vorschädigung der Sensormembranen bei vorherigen Experimenten zu abweichenden Ergebnissen führen. Im Falle der untersuchten μ ISE-Strukturen konnte bezüglich der Selektivitätskoeffizienten nachgewiesen werden, dass die Anwesenheit von Cu^{2+} -, Hg^{2+} - und Ag^+ -Ionen das Messsignal erheblich stört und zu einem Ausfall der Sensormembran führen kann. Für die übrigen ermittelten Selektivitätskoeffizienten (Störionen: Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+}) der μ ISE-Strukturen zeigten die Sensormembranen der Arraystruktur vergleichbare Ergebnisse wie für die in der Literatur beschriebenen makroskopischen Bulkelektroden. Es konnte somit im Rahmen dieser Arbeit eine weitere Miniaturisierung bzw. Integration der Sensormembranen zu einem Array erfolgreich demonstriert werden.

Der Einsatz von Sensorarraysystemen ist gerade im Hinblick auf eine Multi-komponentenanalyse in Flüssigkeiten von hohem Interesse. Der Vorteil solcher Systeme liegt darin, dass Substanzen in der Lösung klassifiziert werden können, für die kein eigener "eigentlicher" Sensor im Arraysystem vorhan-

den ist. Die Auswertung jedes einzelnen Sensors als selektives Element tritt dabei in den Hintergrund, die Auswertung der Querempfindlichkeiten steht bei diesen Untersuchungen im Vordergrund [28, 157, 167, 233]. Für diese Art von Messsystem führten Vlasov et al. den Begriff der "elektronischen Zunge" ein [28, 157, 167, 233]. Das Messsystem wird bei der Auswertung der Sensorsignale durch Signalverarbeitungsalgorithmen ergänzt, die eine weitere Klassifizierung der Sensordaten ermöglichen. Beispielsweise kommen hier die Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis (PCA)) oder auch künstliche neuronale Netze (Artificial Neural Network (ANN)) zum Einsatz (siehe Kapitel 2.5).

Um zu demonstrieren, dass mit den neu entwickelten miniaturisierten μ ISE-Strukturen in Form einer "elektronischen Zunge" auch Messungen in gemischten Probenlösungen möglich sind, werden hier exemplarisch erste Experimente vorgestellt. Das miniaturisierte Sensorarray wurde mittels PLD-Prozess mit Sensormembranen auf der Basis von Chalkogenidglasschichten für den Nachweis von Pb^{2+} -, Cu^{2+} -, Ag^{+} - und Tl^{+} -Ionen ausgerüstet. Die Messungen wurden exemplarisch in einer Modelllösung, bestehend aus Cd^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen, durchgeführt; für beide Ionen ist kein "eigentlicher" Sensor innerhalb des Arraysystems vorhanden. Abbildung 5.1 zeigt die dynamische Sensorantwort der jeweiligen Sensormembranen der Arraystruktur auf die Modelllösung.

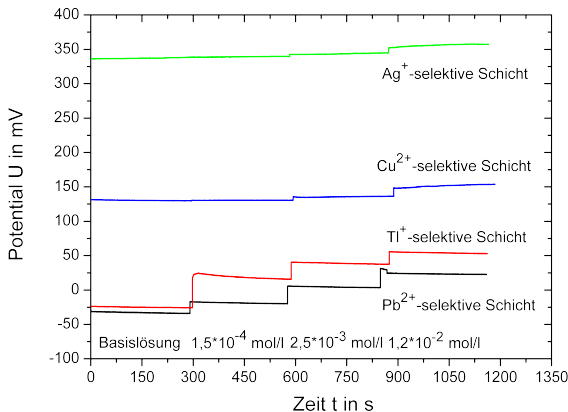


Abbildung 5.1: Sensorantwort der einzelnen Sensormembranen der Sensorarraystruktur bei der Messung in einer gemischten Kalibrierlösung (Cd^{2+}/Ni^{2+} -Lösung).

Die Messung wurde in Basislösung gestartet, um die Signalstabilität der Sensormembranen zu überprüfen. Im Anschluss daran wurde eine Mischung

aus gleichen Anteilen an Cd^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen mit einer Konzentration von $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ zugegeben. Im weiteren Verlauf der Messung wurde die Konzentration auf $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ und abschließend auf $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ erhöht. Die Messdauer für jede Konzentration betrug 5 Minuten. Für alle Sensoren konnte in der gemischten Lösung eine stabile Ausbildung der Sensorsignale festgestellt werden. Um die Messergebnisse jedes einzelnen Sensors genauer darzustellen, wurden die Daten jeweils in eine Kalibrierkurve überführt. Abbildung 5.2 stellt die Kalibrierkurven der vier unterschiedlichen Sensormembranen der Arraystruktur gegenüber den "unbekannten" Messionen graphisch dar.

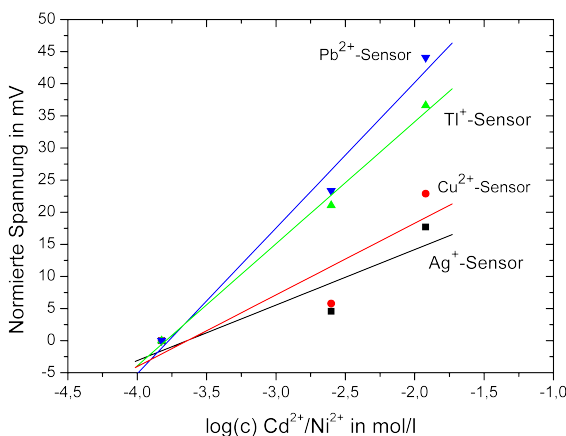


Abbildung 5.2: Normierte Kalibrierkurven der einzelnen Sensormembranen der Sensorarraystruktur bei der Messung in einer gemischten Kalibrierlösung (Cd^{2+}/Ni^{2+} -Lösung).

In der Abbildung ist die Antwort jeder einzelnen Sensormembran der Arraystruktur als Funktion der Konzentration der gemischten Lösung aufgetragen. So konnte für die Pb^{2+} -selektive Sensormembran eine Sensitivität gegenüber der Cd^{2+}/Ni^{2+} -Lösung von $22,7 \pm 2,9 \text{ mV/dek.}$ ermittelt werden. Für die Tl^{+} -selektive Sensormembran konnte eine Sensitivität von $19,0 \pm 1,4 \text{ mV/dek.}$, für die Cu^{2+} -selektive Sensormembran eine Sensitivität von $11,2 \pm 5,2 \text{ mV/dek.}$ und für die Ag^{+} -selektive Sensormembran eine Sensitivität von $8,6 \pm 4,0 \text{ mV/dek.}$ gegenüber der gemischten Lösung nachgewiesen werden. Durch die unterschiedlichen Querempfindlichkeiten der einzelnen Sensormembranen können mit Hilfe von Signalverarbeitungsalgorithmen (z.B. PCA, ANN) Klassifizierungen des jeweiligen Lösungsgemisches vorgenommen werden. Allerdings ist hier, je nach Fragestellung, ein hoher Kalibrieraufwand bzw. ein "Training" des Sensorarrays notwendig, um die er-

forderliche statistische Relevanz zu erreichen. Die hier gezeigten grundlegenden Untersuchungen konnten jedoch zeigen, dass mit dem neu entwickelten Sensorarray Messungen in gemischten Probenlösungen möglich sind. Somit konnte ein erster Schritt in die Richtung einer miniaturisierten "elektronischen Zunge" demonstriert werden.

In einem weiteren grundlegenden Experiment wurde das neu entwickelte Sensorarray mit fünf unterschiedlichen Sensormembranen für den Nachweis von Cd^{2+} -, Cu^{2+} -, Pb^{2+} -, Ag^{+} - und Tl^{+} -Ionen in Flüssigkeiten ausgerüstet. Die Untersuchungen wurden sowohl in einem Cd^{2+}/Ni^{2+} -Gemisch (1:1) im Konzentrationsbereich zwischen $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ und $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ als auch in einem Cd^{2+}/Zn^{2+} -Gemisch (1:1) im Konzentrationsbereich zwischen $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ und $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ durchgeführt. Hier war somit jeweils eine Komponente im Lösungsgemisch (Ni^{2+} bzw. Zn^{2+}) für die "eigentlichen" Sensoren nicht bekannt. Abbildung 5.3 zeigt das Ergebnis der Messungen in der Form eines Radarplot.

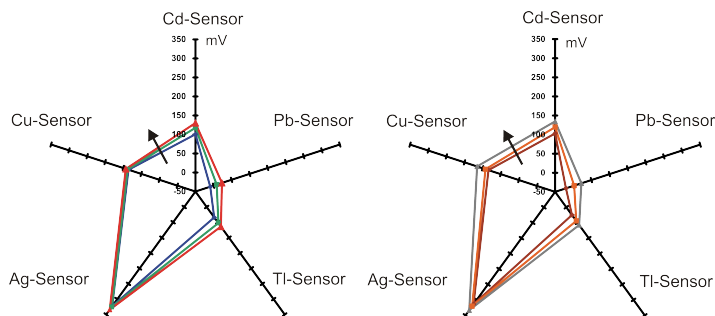


Abbildung 5.3: Radarplot der Messergebnisse des neu entwickelten Sensorarrays bei der Messung in einer Cd^{2+}/Zn^{2+} -Lösung (links) sowie einer Cd^{2+}/Ni^{2+} -Lösung (rechts). Der jeweilige Pfeil markiert die Richtung der ansteigenden Ionenkonzentration.

Die Achsen des Radarplot repräsentieren das jeweilige gemessene Potential der einzelnen Sensormembranen. Abbildung 5.3 (links) zeigt die Messung in einer Cd^{2+}/Zn^{2+} -Lösung. Im rechten Teil der Abbildung wird die Messung in einer Cd^{2+}/Ni^{2+} -Lösung dargestellt. Der Pfeil symbolisiert die ansteigende Ionenkonzentration. Diese Ergebnisse konnten exemplarisch demonstrieren, dass eine Separierung unterschiedlicher Lösungsgemische mit dem neu entwickelten Sensorarray möglich ist. Allerdings muss zur genauen Spezifizierung (Quantifizierung) der jeweiligen Ionenkonzentration ein "Training" des Sensorarrays erfolgen und die Daten mit entsprechenden Signalverarbeitungsalgorithmen weiterverarbeitet werden. Generell können hierbei vergleichende Ansätze, wie bereits für Multisensorsysteme auf der Basis konventio-

ner Bulk-Elektroden in der Literatur beschrieben [28, 29, 157, 166, 167, 233, 234], eingesetzt bzw. weiterentwickelt werden. Ein weiteres Themenfeld im Rahmen dieser Arbeit stellten feldeffektbasierte Sensorstrukturen wie der EIS-Sensor, der LAPS und der ISFET dar. Daher wurden Untersuchungen an EIS-, LAPS- und ISFET-Strukturen durchgeführt, um die mittels PLD-Prozess hergestellten Sensormembranen auf ihre Funktionstauglichkeit mit feldeffektbasierten Transducer-Strukturen hin zu überprüfen. Als Beispielmaterialsyste wurde das Cd^{2+} -selektive Chalkogenidglasmaterial $CdSAgIAS_2S_3$ verwendet und als dünne Schicht auf die jeweilige Transducerstruktur abgeschieden, charakterisiert und mit den μ ISE-Strukturen in Bezug auf die Sensorparameter verglichen. Die Untersuchungen konnten belegen, dass die Sensorparameter der einzelnen Transducerstrukturen miteinander vergleichbare Werte liefern. Weiterhin konnte demonstriert werden, dass auf unterschiedlichen Transducerstrukturen dünne Chalkogenidglasschichten mittels PLD-Prozess hergestellt werden können. Somit eröffnen sich für Sensormembranen auf der Basis von Chalkogenidglasschichten, gerade im Bereich für Sensorarraysysteme, neue Anwendungsfelder für die Konzipierung von "handheld"-Systemen. Ein abschließender Vergleich der Sensorparameter der unterschiedlichen Transducerstrukturen erfolgte in Kapitel 4.5. Abbildung 5.4 zeigt den aktuellen Entwicklungsstand für chalkogenidglas-basierte Sensormembranen zum Aufbau von Sensorarraysystemen für μ ISE-Strukturen und feldeffektbasierte Messsysteme.

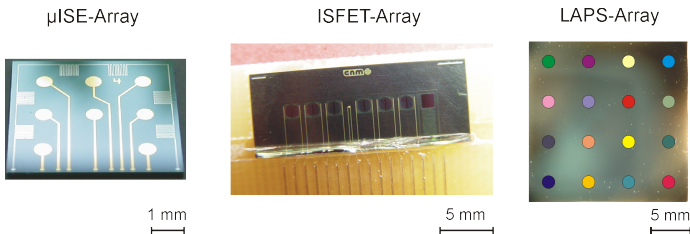


Abbildung 5.4: Sensorarraysysteme auf der Basis der μ ISE (links) sowie der feldeffektbasierten Sensorstrukturen ISFET (Mitte) und LAPS (rechts).

Die Abbildung zeigt ein Sensorarray auf der Basis der μ ISE-Struktur (links) mit 8 Elektrodenkontakten sowie integriertem Temperatursensor, ein ISFET-System (Mitte) mit 6 Gatebereichen, einem Leitfähigkeitssensor sowie einem Temperatursensor und einem LAPS-System (rechts) mit der Möglichkeit, bis zu 16 Sensorspots auszulernen.

Im Rahmen der Arbeit wurden darüber hinaus Untersuchungen zum besseren grundlegenden Verständnis zum Potentialbildungsmechanismus an der Phasengrenze "Fest/Flüssig" der Sensorstrukturen durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde zunächst für EIS-Strukturen mit dem Cd^{2+} -selektiven

Chalkogenidglasmaterialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ ein elektrisches Ersatzschaltbild des Sensors aufgebaut und modelliert. Die Untersuchungen wurden mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie durchgeführt. Nach der Erstellung des elektrischen Ersatzschaltbildes für die EIS-Strukturen wurde versucht, das Modell auf die μ ISE-Strukturen mit dem gleichen Cd^{2+} -selektiven Chalkogenidglasmaterialsystem $CdSAgIAs_2S_3$ zu übertragen.

Die vorgestellte Arbeit konnte zeigen, dass Sensormembranen auf der Basis von Chalkogenidglasschichten mittels PLD-Prozess als Dünnschicht hergestellt und in Kombination mit der Siliziumtechnologie als Sensorarray-membranen für den Nachweis von Ionen in Flüssigkeiten erweitert werden können. Weiterhin wurden erste Ergebnisse für den Einsatz des hergestellten Sensorarrays als "elektronische Zunge" vorgestellt. Weitergehende Entwicklungsmöglichkeiten des entwickelten miniaturisierten Sensorarrays stellen beispielsweise die Kombination mit fluidischen Systemen sowie mit miniaturisierten Referenzelektroden dar. So können z.B. hochintegrierte Lab-on-Chip- bzw. μ TAS-Systeme entwickelt werden, in denen sich diversifizierte Messungen für eine jeweils definierte Applikation (z.B. in der Abwasseranalytik) auf einem Chip realisieren lassen. Einen Ansatz, die Fluidik für ein solches System auf dem Sensorchip zu integrieren, bietet die SU-8-Technik. Mit Hilfe dieser Technik können Kanäle und Strukturen im μ m-Maßstab mittels photolithographischer Prozessschritte angefertigt werden. Erste Untersuchungen an EIS-Strukturen für die Herstellung und Vermessung von Mikrokanälen konnten bereits erfolgreich durchgeführt werden [235]. Vor dem Hintergrund des zunehmenden Interesses an nanotechnologischen Forschungsaktivitäten kann eine Integration solcher Sensoren für Nanosysteme anvisiert werden. Einen vielversprechenden Ansatz hierfür liefert die Kombination aus konventioneller Photolithographie und einer Schichtausdehnungstechnik zur Realisierung von Nanostrukturen. Erste Arbeiten konnten die Durchführbarkeit dieser Technologie bereits belegen [236, 237]. Somit besteht die Möglichkeit, "hunderte" sensitive Membranen in Kombination mit physikalischen Sensoren auf engstem Raum und definierter Analytströmung herzustellen. Durch diesen hohen Informationsgewinn lässt sich in Kombination mit den in Kapitel 2.5 beschriebenen Signalverarbeitungskonzepten u.a. eine hohe statistische Relevanz der Sensordaten erzielen.

Daneben sollten zukünftige Entwicklungen auf das Design und die Realisierung von Testsystemen bzw. -vorrichtungen für Sensorarray- bzw. Lab-on-Chip- und μ TAS-Systemen ausgerichtet sein. Gerade bei der Herstellung von feldefektbasierten Messsystemen (z.B. mittels Siliziumtechnik) ist die Funktionsüberprüfung des jeweiligen Sensorbauteils von hohem Interesse, da die Weiterverarbeitung (Verkapselung, Gehäusung, etc.) von defekten Bauteilen zusätzliche Kosten verursacht (bis zu 85% der Gesamtkosten). Beispielsweise kann hier die Funktionsüberprüfung der jeweiligen Sensormembran mittels einer Mikrotropfenzelle erfolgen. Hierfür wurde kürzlich eine Testapparatur für ISFET-Strukturen zur pH-Wertbestimmung vorgestellt [238, 239].

Literaturverzeichnis

- [1] Taylor, R.F. (Hrsg.); Schultz, J.S. (Hrsg.): *Handbook of chemical and biological sensors*. IOP Publishing, Philadelphia, 1996
- [2] Henze, G.; Köhler, M.; Lay, J.P.: *Umweltdiagnostik mit Mikrosystemen*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- [3] Stetter, J.R.; Penrose, W.R.; Yao, S.: Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ECS. *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003), Nr. 2, S. 11–16
- [4] Gründler, P.: *Chemische Sensoren*. Springer-Verlag, Berlin, 2004
- [5] Tränkler, H.R. (Hrsg.); Obermeier, E. (Hrsg.): *Sensortechnik: Handbuch für Praxis und Wissenschaft*. Springer-Verlag, Berlin, 1998
- [6] Webster, J.G. (Hrsg.): *The measurement, instrumentation, and sensors handbook*. CRC Press LLC, Boca Raton, 1999
- [7] Hoinkis, J.; Lindner, E.: *Chemie für Ingenieure*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001
- [8] Ahlers, H. (Hrsg.): *Multisensorikpraxis*. Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [9] Baby, R.E.; Cabezas, M.; ReaWalsoe de , E.N.: Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination. *Sensors and Actuators B: Chemical* 69 (2000), Nr. 3, S. 214–218
- [10] Krantz-Rülcker, C.; Stenberg, M.; Winquist, F.; Lundström, I.: Electronic tongues for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review. *Analytica Chimica Acta* 426 (2001), Nr. 2, S. 217–226
- [11] Vlasov, Y.; Legin, A.; Rudnitskaya, A.: Electronic tongues and their analytical application. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 373 (2002), Nr. 3, S. 136–146
- [12] Pearce, T.C. (Hrsg.); Schiffman, S.S. (Hrsg.); Nagle, H.T. (Hrsg.); Gardner, J.W. (Hrsg.): *Handbook of machine olfaction - Electronic nose technology*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003

- [13] Ehrfeld, W.: Electrochemistry and microsystems. *Electrochimica Acta* 48 (2003), Nr. 20-22, S. 2857–2868
- [14] Geschke, O. (Hrsg.); Klank, H. (Hrsg.); Tellemann, P. (Hrsg.): *Micro-system engineering of lab-on-a-chip devices*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004
- [15] Hierlemann, A.: *Integrated chemical microsensor systems in CMOS technology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005
- [16] Hamann, C.H.; Vielstich, W.: *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998
- [17] Harsanyi, G. (Hrsg.): *Sensors in biomedical applications*. Technomic Publishing Company, Lancaster, 2000
- [18] Koester, C.J.; Esser, B.K.; Simonich, S.L.: Environmental analysis. *Analytical Chemistry* 75 (2003), Nr. 12, S. 2813–2829
- [19] Koester, C.; Moulik, A.: Trends in environmental analysis. *Analytical Chemistry* 77 (2005), Nr. 12, S. 3737–3754
- [20] Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F.: Chemical sensors: definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry* 63 (1991), Nr. 9, S. 1247–1250
- [21] Thevenot, D.R.; Toth, K.; Durst, R.A.; Wilson, G.S.: Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry* 71 (1999), Nr. 12, S. 2333–2348
- [22] Hall, A.H.: *Biosensoren*. Springer-Verlag, Berlin, 1990
- [23] Mulchandani, A. (Hrsg.); Rogers, K.R. (Hrsg.): *Enzyme and microbial biosensors*. Humana Press, Totowa, 1998
- [24] Moody, G.J.; Thomas, J.D.R.: *Selective ion sensitive electrodes*. Merrow Publishing, Watford, 1971
- [25] Evans, A. ; James, A.M. (Hrsg.): *Potentiometry and ion selective electrodes*. John Wiley & Sons, New York, 1987
- [26] Haber, F.; Klenensiewicz, Z.: Über elektrische Phasengrenzkkräfte. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 64 (1909), S. 385–431
- [27] Midgley, D.; Torrance, K.: *Potentiometric water analysis*. John Wiley & Sons, New York, 1978

- [28] Di Natale, C.; Davide, F.; Brunink, J.A.J.; D'Amico, A.; Vlasov, Y.G.; Legin, A.V.; Rudnitskaya, A.M.: Multicomponent analysis of heavy metal cations and inorganic anions in liquids by a non-selective chalcogenide glass sensor array. *Sensors and Actuators B* 34 (1996), Nr. 1-3, S. 539–542
- [29] Di Natale, C.; Macagnano, A.; Davide, F.; D'Amico, A.; Legin, A.; Vlasov, Y.; Rudnitskaya, A.; Selezenev, B.: Multicomponent analysis on polluted waters by means of an electronic tongue. *Sensors and Actuators B* 44 (1997), Nr. 1-3, S. 423–428
- [30] Debye, P.; Hückel, E.: Zur Theorie der Elektrolyte. *Physikalische Zeitschrift* 24 (1923), Nr. 9, S. 185–208
- [31] Meier, P.C.: Two-parameter Debye-Hückel approximation for the evaluation of mean activity coefficients of 109 electrolytes. *Analytica Chimica Acta* 136 (1982), S. 363–368
- [32] Cammann, K.; Galster, H.: *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*. Springer-Verlag Berlin, 1996
- [33] Vetter, K.J.: *Elektrochemische Kinetik*. Springer, Berlin, 1961
- [34] Li, D.: *Electrokinetics in microfluidics*. Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2004
- [35] Bard, A.J.; Faulkner, L.R.: *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. 2nd. John Wiley & Sons, New York, 2001
- [36] von Helmholtz, H.L.G.: Über die auf das Innere magnetisch oder dielektrisch polarisierter Körper wirkenden Kräfte. *Monatsberichte der königlich-preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* 26 (1881), S. 191–213
- [37] Brett, C.M.A.; Brett, A.M.O.: *Electrochemistry: Principles, methods and applications*. Oxford University Press, New York, 1993
- [38] Nernst, W.: Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 4 (1889), S. 129–181
- [39] Morf, W.E. (Hrsg.); Pungor, E. (Hrsg.); Simon, W. (Hrsg.); Inczedy, J. (Hrsg.): *Studies in Analytical Chemistry*. Bd. 2: *Studies in analytical chemistry 2: The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*. Elsevier/North-Holland, Inc. New York, 1981
- [40] Umezawa, Y. (Hrsg.): *Handbook of ion-selective electrodes: Selectivity coefficients*. CRC Press, Boca Raton, 1990

- [41] Umezawa, Y.; Bühlmann, P.; Umezawa, K.; Tohda, K.; Amemiya, S.: Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. inorganic cations. *Pure and Applied Chemistry* 72 (2000), Nr. 10, S. 1851–2082
- [42] Hulanicki, A.; Lewenstam, A.: Interpretation of selectivity coefficients of solid-state ion-selective electrodes by means of the diffusion-layer model. *Talanta* 24 (1977), S. 171–175
- [43] Lowy, D.A.; Oniciu, L.: Reference electrode for potentiometric analyses in corrosive media. *The Analyst* 121 (1996), Nr. 3, S. 363–368
- [44] Nolan, M.A.; Tan, S.H.; Kounaves, S.P.: Fabrication and characterization of a solid state reference electrode for electroanalysis of natural waters with ultramicroelectrodes. *Analytical Chemistry* 69 (1997), Nr. 6, S. 1244–1247
- [45] Nagy, K.; Eine, K.; Syverud, K.; Aune, O.: Promising new solid-state reference electrode. *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997), Nr. 1, S. L1–L2
- [46] Desmond, D.; Lane, B.; Alderman, J.; Glennon, J.D.; Diamond, D.; Arriagan, D.W.M.: Evaluation of miniaturised solid state reference electrodes on a silicon based component. *Sensors and Actuators B: Chemical* 44 (1997), Nr. 1-3, S. 389–396
- [47] Bakker, E.; Diamond, D.; Lewenstam, A.; Pretsch, E.: Ion sensors: current limits and new trends. *Analytica Chimica Acta* 393 (1999), S. 11–18
- [48] Huang, I.Y.; Huang, R.S.: Fabrication and characterization of a new planar solid-state reference electrode for ISFET sensors. *Thin Solid Films* 406 (2002), Nr. 1-2, S. 255–261
- [49] Simonis, A.; Lüth, H.; Wang, J.; Schöning, M.J.: New concepts of miniaturised reference electrodes in silicon technology for potentiometric sensor systems. *Sensors and Actuators B: Chemical* 103 (2004), Nr. 1-2, S. 429–435
- [50] Simonis, A.; Dawgul, M.; Lüth, H.; Schöning, M.J.: Miniaturised reference electrodes for field-effect sensors compatible to silicon chip technology. *Electrochimica Acta* 51 (2005), Nr. 5, S. 930–937
- [51] Sartorius AG: *Handbuch der Elektroanalytik. Teil 2. Die pH-Messung.* 2006
- [52] Frant, M.S.: Historical perspective. History of the early commercialization of ion-selective electrodes. *The Analyst* 119 (1994), Nr. 11, S. 2293–2301

- [53] Pungor, E.: The theory of ion-selective electrodes. *Analytical Sciences* 14 (1998), Nr. 2, S. 249–256
- [54] Ceresa, A.; Bakker, E.; Hattendorf, B.; Günther, D.; Pretsch, E.: Potentiometric Polymeric Membrane Electrodes for Measurement of Environmental Samples at Trace Levels: New Requirements for Selectivities and Measuring Protocols, and Comparison with ICPMS. *Analytical Chemistry* 73 (2001), Nr. 2, S. 343–351
- [55] Thomas, J.D.R.: The development and scope of ion-selective electrodes. *Chemical Sensor Technology* 3 (1991), S. 203–212
- [56] Buck, R.P.; Lindner, E.: Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry* 66 (1994), Nr. 12, S. 2527–2536
- [57] Pranis, D.M.; Telting-Diaz, M.; Meyerhoff, M.E.: Potentiometric ion-, gas-, and bio-selective membrane electrodes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 23 (1992), Nr. 3, S. 163–186
- [58] Arida, H.A.; Kloock, J.P.; Schöning, M.J.: Novel organic membrane-based thin-film microsensors for the determination of heavy metal cations. *Sensors* 6 (2006), S. 445–452
- [59] Caras, S.D.; Janata, J.: pH-based enzyme potentiometric sensors. Part 3. Penicillin-sensitive field-effect transistor. *Analytical Chemistry* 57 (1985), Nr. 9, S. 1924–1925
- [60] Thust, M.: *Entwicklung von potentiometrischen Chemo- und Biosensoren durch Abscheidung von organischen Schichten auf ionensensitiven Silizium-Feldeffektstrukturen*, RWTH Aachen, Dissertation, 1997
- [61] Schöning, M.; Kloock, J.; Knobbe, D.T.; Krause, R.; Block, K.; Wang, J.; Mulchandani, A.; Keusgen, M.: Direktnachweis von Pestiziden und Cyanid mit elektrochemischen Enzymsensoren. *VDI Berichte* 1829 (2004), S. 699–706
- [62] Keusgen, M.; Kloock, J.P.; Knobbe, D.T.; Jünger, M.; Krest, I.; Goldbach, M.; Klein, W.; Schöning, M.J.: Direct determination of cyanides by potentiometric biosensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 103 (2004), Nr. 1-2, S. 380–385
- [63] Bergveld, P.: Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 17 (1970), S. 70–71
- [64] Bergveld, P.: Development, operation and application of the ion-sensitive field-effect transistor as a tool for electrophysiology. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 19 (1972), Nr. 5, S. 342–351

- [65] Hafeman, D.G.; Parce, J.W.; McConnell, H.M.: Light-addressable potentiometric sensor for biochemical systems. *Science* 240 (1988), S. 1182–1185
- [66] Schöning, M.J.: *Feldeffektstrukturen mit AgI-Aufdampfschichten als chemische Sensoren*, Universität Karlsruhe, Dissertation, Mai 1993
- [67] Bratov, A.; Abramova, N.; Dominguez, C.; Baldi, A.: Ion-selective field effect transistor (ISFET)-based calcium ion sensor with photocured polyurethane membrane suitable for ionised calcium determination in milk. *Analytica Chimica Acta* 408 (2000), S. 57–64
- [68] Abramova, N.; Borisov, Y.; Bratov, A.; Gavrilenko, P.; Dominguez, C.; Spiridonov, V.; Suglobova, E.: Application of an ion-selective field effect transistor with a photocured polymer membrane in nephrology for determination of potassium ions in dialysis solutions and in blood plasma. *Talanta* 52 (2000), S. 533–538
- [69] Bratov, A.; Abramova, N.; Dominguez, C.: Investigation of chloride sensitive ISFETs with different membrane compositions suitable for medical applications. *Analytica Chimica Acta* 514 (2004), S. 99–106
- [70] Caras, S.D.; Petelenz, D.; Janata, J.: pH-based enzyme potentiometric sensors. Part 2. Glucose-sensitive field-effect transistor. *Analytical Chemistry* 57 (1985), Nr. 9, S. 1920–1923
- [71] Rochefeuille, S.; Jimenez, C.; Tingry, S.; Seta, P.; Desfours, J.P.: Mixed Langmuir-Blodgett monolayers containing carboxylic ionophores. Application to Na^+ and Ca^{2+} ISFET based sensors. *Materials Science and Engineering C* 21 (2002), S. 43–46
- [72] Kalinina, M.A.; Golubev, N.V.; Raitman, O.A.; Selector, S.L.; Arslanov, V.V.: A novel ultra-sensing composed Langmuir-Blodgett membrane for selective calcium determination in aqueous solutions. *Sensors and Actuators B: Chemical* 114 (2006), Nr. 1, S. 19–27
- [73] Paul, R.: *Halbleiterphysik*. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1975
- [74] Sze, S.M.: *Physics of semiconductor devices*. 2nd. John Wiley & Sons, New York, 1981
- [75] Sze, S.M.: *Semiconductor devices: Physics and technology*. John Wiley & Sons, New York, 2002
- [76] Grattarola, M.; Massobrio, G.: *Bioelectronics handbook: MOSFETs, biosensors and neurons*. McGraw-Hill, New York, 1998

- [77] Yates, D.E.; Levine, S.; Healy, T.W.: Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* 70 (1974), S. 1807–1818
- [78] Bousse, L.: Single electrode potentials related to flat-band voltage measurements on EOS and MOS structures. *Journal of Chemical Physics* 76 (1982), Nr. 10, S. 5128–5133
- [79] Bousse, L.; De Rooij, N.F.; Bergveld, P.: Operation of chemically sensitive field-effect sensors as a function of the insulator-electrolyte interface. *IEEE Transactions on Electron Devices* 30 (1983), Nr. 10, S. 1263–1270
- [80] Klein, M.; Kuisl, M.: Ionensensitiver Feldeffekttransistor mit Ta_2O_5 -Schicht für den Einsatz bei pH-Messungen. *VDI-Berichte* 509 (1984), S. 275–279
- [81] Teravaninthorn, U.; Miyahara, Y.; Moriizumi, T.: The suitability of Ta_2O_5 as a solid state ion-sensitive membrane. *Japanese Journal of Applied Physics* 26 (1987), Nr. 12, S. 2116–2120
- [82] Schöning, M.J.; Brinkmann, D.; Rolka, D.; Demuth, C.; Poghosian, A.: CIP (cleaning-in-place) suitable "non-glass" pH sensor based on a Ta_2O_5 -gate EIS structure. *Sensors and Actuators B: Chemical* 111-112 (2005), S. 423–429
- [83] Bergveld, P.: Thirty years of ISFETOLOGY: What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years. *Sensors and Actuators B: Chemical* 88 (2003), Nr. 1, S. 1–20
- [84] Siu, W.M.; Cobbold, R.S.: Basic properties of the electrolyte- SiO_2 -Si system: Physical and theoretical aspects. *IEEE Transactions on Electron Devices* 26 (1979), Nr. 11, S. 1805–1815
- [85] Olthuis, W.: Chemical and physical FET-based sensors or variations on an equation. *Sensors and Actuators B: Chemical* 105 (2005), Nr. 1, S. 96–103
- [86] Owicki, J.C.; Bousse, L.J.; Hafeman, D.G.; Kirk, G.L.; Olson, J.D.; Wada, H.G.; Parce, J.W.: The light-addressable potentiometric sensor: Principles and biological applications. *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structures* 23 (1994), S. 87–113
- [87] Hafner, F.: Cytosensor(R) Microphysiometer: technology and recent applications. *Biosensors and Bioelectronics* 15 (2000), Nr. 3-4, S. 149–158

- [88] Yoshinobu, T.; Iwasaki, H.; Ui, Y.; Furuichi, K.; Ermolenko, Y.; Mourzina, Y.; Wagner, T.; Näther, N.; Schöning, M.: The light-addressable potentiometric sensor for multi-ion sensing and imaging. *Methods* 37 (2005), Nr. 1, S. 94–102
- [89] Bleicher, M.: *Halbleiter-Optoelektronik*. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1986
- [90] Adami, M.; Sartore, M.; Baldini, E.; Rossi, A.; Nicolini, C.: New measuring principle for LAPS devices. *Sensors and Actuators B: Chemical* 9 (1992), Nr. 1, S. 25–31
- [91] Parak, W.J.: *Zell-Halbleiter-Hybride*, Ludwig-Maximilian-Universität München, Dissertation, 1999
- [92] Ermolenko, Y.E.; Yoshinobu, T.; Mourzina, Y.G.; Vlasov, Y.G.; Schöning, M.J.; Iwasaki, H.: Laser-scanned silicon transducer (LSSST) as a multisensor system. *Sensors and Actuators B: Chemical* 103 (2004), Nr. 1-2, S. 457–462
- [93] Zhang, Q.: Theoretical analysis and design of submicron-LAPS. *Sensors and Actuators B* 105 (2005), S. 304–311
- [94] Lilienfeld, J.E.: Method and apparatus for controlling electric currents. *US Patent* (1930), Nr. 01745175
- [95] Heil, O.: Improvements in or relating to electrical amplifiers and other control arrangements and devices. *British Patent* (1935), Nr. 439,457
- [96] Khang, D.; Atalla, M.M.: Silicon-silicon dioxide field induced surface devices. In: *IRE Solid State Device Research Conference, Pittsburgh*, 1960
- [97] Poghosian, A.; Schöning, M.J.: Silicon-based chemical and biological field-effect sensors. In: Grimes, C.A. (Hrsg.); Dickey, E.C. (Hrsg.); Pishko, M.V. (Hrsg.): *Encyclopedia of Sensors* Bd. 9, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch (USA), 2006, S. 463–534
- [98] Bergveld, P.; N. F. DeRooy, N.F.; Zemel, J.N.: Physical mechanisms for chemically sensitive semiconductor devices. *Nature* 273 (1978), S. 438–443
- [99] Kleitz, M.; Fabry, P.; Millon-Brodaz, J.F.; Siebert-Mantel, E.: Solid state ionics for advanced chemical sensors. *Solid State Ionics* 18-19 (1986), Nr. 1, S. 98–98
- [100] Sze, S.M.: *Semiconductor sensors*. John Wiley & Sons, New York, 1994

- [101] Poghosian, A.; Lüth, H.; Schöning, M.J.: (Bio-)chemical and physical microsensor array using an identical transducer principle. In: Schultze, J.W. (Hrsg.); Staikov, G. (Hrsg.): *Scaling down in Electrochemistry: Electrochemical Micro- and Nanosystem Technology*, Pergamon Press, Elsevier, Amsterdam, 2001, S. 243–249
- [102] Schöning, M.J.; Lüth, H.: Novel concepts for silicon-based biosensors. *Physica Status Solidi A* 185 (2001), Nr. 1, S. 65–77
- [103] Schöning, M.J.: Novel approaches to design silicon-based field-effect sensors. In: Schultze, J.W. (Hrsg.); Osaka, T. (Hrsg.): *Electrochemical Microsystem Technologies, New Trends in Electrochemistry* Bd. 2, Taylor and Francis, London, 2002, S. 384–408
- [104] Schöning, M.J.; Poghosian, A.: Recent advances in biologically sensitive field-effect transistors (BioFETs). *The Analyst* 127 (2002), S. 1137–1151
- [105] Schöning, M.J.; Lüth, H.: Microfabricated semiconductor structures - advances in (bio-)chemical sensing. In: Hoffmann, K.H. (Hrsg.): *Coupling of Biological and Electronic Systems*, Springer-Verlag, Berlin, 2002, S. 79–92
- [106] Poghosian, A.; Schöning, M.J.: Detecting both physical and (bio-)chemical parameters by means of ISFET devices. *Electroanalysis* 16 (2004), Nr. 22, S. 1863–1872
- [107] Schöning, M.J.: "Playing around" with field-effect sensors on the basis of EIS structures, LAPS and ISFETs. *Sensors* 5 (2005), Nr. 3, S. 126–138
- [108] Macdonald, J.R. (Hrsg.): *Impedance spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York, 1987
- [109] Katz, E.; Willner, I.: Probing biomolecular interactions at conductive and semiconductive surfaces by impedance spectroscopy: routes to impedimetric immunosensors, DNA-sensors, and enzyme biosensors. *Electroanalysis* 15 (2003), Nr. 11, S. 913–947
- [110] Cottis, R.; Targoose, S.; Syrett, B.C. (Hrsg.): *Electrochemical impedance and noise*. Bd. 7. NACE International, Houston, 1999
- [111] Seddon, A.B.: Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* 184 (1995), S. 44–50
- [112] Sanghera, J.S.; Shaw, L.B.; Aggarwal, I.D.: Applications of chalcogenide glass optical fibers. *C. R. Chimie* 5 (2002), S. 873–883

- [113] Frumar, M.; Wagner, T.: Ag doped chalcogenide glasses and their applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7 (2003), Nr. 2, S. 117–126
- [114] Zakery, A.; Elliott, S.: Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids* 330 (2003), S. 1–12
- [115] Lezal, D.; Pedlikova, J.; Zavadila, J.: Chalcogenide glasses for optical and photonics applications. *Chalcogenide Letters* 1 (2004), Nr. 1, S. 11–15
- [116] Frumar, M.; Frumarova, B.; Nemec, P.; Wagner, T.; Jedelsky, J.; Hrdlicka, M.: Thin chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition - new amorphous materials applicable in optoelectronics and chemical sensors. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006), Nr. 6-7, S. 544–561
- [117] Hocde, S.; Boussard-Pledel, C.; Fonteneau, G.; Lecoq, D.; Ma, H.L.; Lucas, J.: Recent developments in chemical sensing using infrared glass fibers. *Journal of Non-Crystalline Solids* 274 (2000), Nr. 1-3, S. 17–22
- [118] Keirsse, J.; Boussard-Pledel, C.; Loreal, O.; Sire, O.; Bureau, B.; Turlin, B.; Leroyer, P.; Lucas, J.: Chalcogenide glass fibers used as biosensors. *Journal of Non-Crystalline Solids* 326-327 (2003), S. 430–433
- [119] Michel, K.; Bureau, B.; Boussard-Pledel, C.; Jouan, T.; Adam, J.L.; Staubmann, K.; Baumann, T.: Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers. *Sensors and Actuators B: Chemical* 101 (2004), Nr. 1-2, S. 252–259
- [120] Feltz, A.: *Amorphous inorganic materials and glasses*. VCH, Weinheim, 1993
- [121] Baker, C.T.; Trachtenberg, I.: Ion-selective electrochemical sensors - Fe^{3+} , Cu^{2+} . *Journal of the Electrochemical Society* 118 (1971), S. 571–576
- [122] Jasinski, R.; Trachtenberg, I.; Rice, G.: A chalcogenide glass electrode sensitive to cupric ions. *Journal of the Electrochemical Society* 121 (1974), S. 363–370
- [123] Owen, A.E.: Chalcogenide glasses as ion-selective materials for solid-state electrochemical sensors. *Journal of Non-Crystalline Solids* 35-36 (1980), Nr. 2, S. 999–1004
- [124] Bohnke, C.; Malugani, J.P.; Saida, A.; Robert, G.: Conductivite electrique et selective ionique des verres $AgPO_3-MI_2$ et $AgAsS_2-MI_2$ avec $M=Pb$, Hg . *Electrochimica Acta* 26 (1981), Nr. 8, S. 1137–1142

- [125] Tohge, N.; Tanaka, M.: Chalcogenide glass electrodes sensitive to heavy metal ions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 80 (1986), S. 550–556
- [126] Vlasov, Y.G.; Bychkov, E.A.; Medvedev, A.M.: Copper ion-selective chalcogenide glass electrodes: Analytical characteristics and sensing mechanism. *Analytica Chimica Acta* 185 (1986), S. 137–158
- [127] Vlasov, Y.G.; Bychkov, E.A.: Ion-selective chalcogenide glass electrodes. *Ion-Selective Electrode Review* 9 (1987), S. 5–93
- [128] Vlasov, Y.G.; Bychkov, E.A.: Electrochemical ion-selective sensors based on chalcogenide glasses. *Sensors and Actuators* 12 (1987), Nr. 3, S. 275–283
- [129] Vlasov, Y.G.; Bychkov, E.A.: Sodium ion-selective chalcogenide glass electrodes. *Analytical Letters* 22 (1989), Nr. 5, S. 1125–1144
- [130] Vlasov, Y.G.; Bychkov, E.A.; Seleznev, B.L.: Silver ion sensors based on Ag-As-Se-Te glasses II. Surface studies and tracer measurements of ion response. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2 (1990), Nr. 1, S. 43–49
- [131] Vlasov, Y.G.; Bychkov, E.A.; Legin, A.V.: Chalcogenide glass chemical sensors: Research and analytical applications. *Talanta* 41 (1994), Nr. 6, S. 1059–1063
- [132] Vassilev, V.S.; Boycheva, S.V.: Chemical sensors with chalcogenide glassy membranes. *Talanta* 67 (2005), Nr. 1, S. 20–27
- [133] Miloshova, M.S.; Seleznev, B.L.; Bychkov, E.A.: Chalcogenide glass chemical sensors for determination of thallium in natural and waste water. *Sensors and Actuators B: Chemical* 19 (1994), Nr. 1-3, S. 373–375
- [134] Freiser, H. (Hrsg.): *Ion-selective electrodes in analytical chemistry*. Bd. 1. Plenum Press, New York, 1978
- [135] Vlasov, Y.G.; Bychkov, Y.A.: Chalcogenide ion selective electrodes. *US Patent* (1995), Nr. 05464511
- [136] Vlasov, Y.G.; Bychkov, E.A.; Legin, A.V.: Mechanism studies on lead ion-selective chalcogenide glass sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 10 (1992), Nr. 1, S. 55–60
- [137] Vlasov, Y.G.: New solid-state ion-selective electrodes - Sensors for chemical analysis of solutions. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 335 (1989), S. 92–99

- [138] Tarantov, Y.A.; Vlasov, Y.G.; Mesentsev, Y.A.; Averyanov, Y.L.: Physical and chemical processes in ISFETs with chalcogenide membranes. *Sensors and Actuators B: Chemical* 1 (1990), Nr. 1-6, S. 390–394
- [139] Bychkov, E.A.; Bruns, M.; Klewe-Nebenius, H.; Pfennig, G.; Hoffmann, W.; Ache, H.J.: Cu^{2+} -selective thin films for chemical microsenors based on sputtered copper–arsenic–selenium glass. *Sensors and Actuators B: Chemical* 25 (1995), Nr. 1-3, S. 733–736
- [140] Bruns, M.; Klewe-Nebenius, H.; Pfennig, G.; Bychkov, E.; Ache, H.: Production and surface analytical characterization of various chalcogenide glass thin films for analytical microdevices. *Surface and Coatings Technology* 97 (1997), S. 707–712
- [141] Taillades, G.; Valls, O.; Bratov, A.; Dominguez, C.; Pradel, A.; Ribes, M.: ISE and ISFET microsenors based on a sensitive chalcogenide glass for copper ion detection in solution. *Sensors and Actuators B* 59 (1999), S. 123–127
- [142] Salardenne, J.; Morcos, J.; Allal, M.A.; Portier, J.: New ISFET sensitive membranes. *Sensors and Actuators B1* (1990), S. 385–389
- [143] Hüller, J.; Pham, M.T.; Vopel, T.; Albrecht, J.: Ion-beam modification of ISFET membranes for copper ion detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* 24 (1995), Nr. 1-3, S. 225–227
- [144] Vlasov, Y.G.; Bychkov, E.A.; Seleznev, B.L.; Miloshova, M.S.: Ion-implanted chalcogenide glasses as membrane materials for solid-state chemical sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 7 (1992), Nr. 1-3, S. 501–504
- [145] Guessous, A.; Papet, P.; Sarradin, J.; Ribes, M.: Thin films of chalcogenide glass as sensitive membranes for the detection of mercuric ions in solution. *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995), S. 296–299
- [146] Guessous, A.; Sarradin, J.; Papet, P.; Elkacemi, K.; Belcadi, S.; Pradel, A.; Ribes, M.: Chemical microsenors based on chalcogenide glasses for the detection of cadmium ions in solution. *Sensors and Actuators B* 53 (1998), S. 13–18
- [147] Tomova, R.; Assa, J.; Stoycheva-Topalova, R.; Buroff, A.: As_2S_3 and AgI thin layers as ion sensitive membranes. *Journal of Non-Crystalline Solids* 260 (1999), Nr. 3, S. 195–198
- [148] Tomova, R.; Spasov, G.; Stoycheva-Topalova, R.; Buroff, A.: Copper-doped vacuum evaporated chalcogenide layers as sensitive ion-selective membranes. *Journal of Non-Crystalline Solids* 266-269 B (2000), S. 985–988

- [149] Tomova, R.; Spasov, G.; Stoycheva-Topalova, R.; Buroff, A.: Cu-ion-selective membranes based on chalcogenide glasses. *Sensors and Actuators B: Chemical* 103 (2004), Nr. 1-2, S. 277–283
- [150] Legin, A.V.; Baidakov, D.L.; Vlasov, Y.G.: The $CuI - PbI_2 - As_2Se_3$ thin films prepared by chemical deposition. *Glass Physics and Chemistry* 22 (1996), Nr. 2, S. 98–102
- [151] Legin, A.; Baidakov, D.; Batrakov, Y.; Vlasov, Y.: The state of copper in the $CuI - As_2Se_3$ and $CuI - PbI_2 - As_2Se_3$ chalcogenide films prepared by chemical deposition. *Glass Physics and Chemistry* 23 (1997), Nr. 6, S. 429–432
- [152] Neshkova, M.T.; Pancheva, E.M.; Pashova, V.: A new generation of CN^- sensing silver chalcogenide-selective membranes for FIA application I. Flow-injection detector for CN^- based on thin $Ag_{2+\delta}Se_{1-x}Te_x$ electroplated membrane. *Sensors and Actuators B* 119 (2006), Nr. 2, S. 625–631
- [153] Pradel, A.; Valls, O.; Cali, C.; Taillades, G.; Bratov, A.; Dominguez, C.; Ribes, M.: Chalcogenide glasses as sensitive membranes for the detection of ions in solution. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 3 (2001), Nr. 3, S. 641–648
- [154] Miloshova, M.; Bychkov, E.; Tsegelnik, V.; Strykanov, V.; Klewe-Nebenius, H.; Bruns, M.; Hoffmann, W.; Papet, P.; Sarradin, J.; Pradel, A.; Ribes, M.: Tracer and surface spectroscopy studies of sensitivity mechanism of mercury ion chalcogenide glass sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 57 (1999), Nr. 1-3, S. 171–178
- [155] Göpel, W.: Chemical imaging: I. Concepts and visions for electronic and bioelectronic noses. *Sensors and Actuators B: Chemical* 52 (1998), Nr. 1-2, S. 125–142
- [156] Weimar, U.; Göpel, W.: Chemical imaging: II. Trends in practical multiparameter sensor systems. *Sensors and Actuators B: Chemical* 52 (1998), Nr. 1-2, S. 143–161
- [157] Vlasov, Y.; Legin, A.: Non-selective chemical sensors in analytical chemistry: from "electronic nose" to "electronic tongue". *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 361 (1998), S. 255–260
- [158] Otto, M.; Thomas, J.D.R.: Chemometrics in ion-selective electrode potentiometry. *Ion-Selective Electrode Review* 8 (1986), S. 55–84
- [159] Kraus, G.; Weimar, U.; Gauglitz, G.; Göpel, W.: Mustererkennung und Multikomponentenanalyse bei chemischen Sensoren. *Technisches Messen* 62 (1995), Nr. 6, S. 229–236

- [160] Henrion, R.; Henrion, G.: *Multivariate Datenanalyse: Methodik und Anwendung in der Chemie und verwandten Gebieten*. Springer-Verlag, Berlin, 1995
- [161] Danzer, K.; Hobert, H.; Fischbacher, C.; Jagemann, K.U.: *Chemometrik: Grundlagen und Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin, 2001
- [162] Bos, M.; Bos, A.; Lindenvan der, W.E.: Tutorial review - Data processing by neural networks in quantitative chemical analysis. *The Analyst* 118 (1993), Nr. 4, S. 323–328
- [163] Wythoff, B.J.: Backpropagation neural networks: A tutorial. *Chemo-metrics and Intelligent Laboratory Systems* 18 (1993), S. 115–155
- [164] Legin, A.V.; Rudnitskaya, A.M.; Vlasov, Y.G.; Di Natale, C.; D'Amico, A.: The Features of the electronic tongue in comparison with the characteristics of the discrete ion-selective sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 58 (1999), Nr. 1-3, S. 464–468
- [165] Legin, A.; Smirnova, A.; Rudnitskaya, A.; Lvova, L.; Suglobova, E.; Vlasov, Y.: Chemical sensor array for multicomponent analysis of biological liquids. *Analytica Chimica Acta* 385 (1999), Nr. 1-3, S. 131–135
- [166] Legin, A.; Rudnitskaya, A.; Vlasov, Y.; Di Natale, C.; Mazzone, E.; D'Amico, A.: Application of Electronic Tongue for Quantitative Analysis of Mineral Water and Wine. *Electroanalysis* 11 (1999), Nr. 10-11, S. 814–820
- [167] Vlasov, Y.G.; Legin, A.V.; Rudnitskaya, A.M.; D'Amico, A.; Di Natale, C.: "Electronic tongue" - new analytical tool for liquid analysis on the basis of non-specific sensors and methods of pattern recognition. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 65 (2000), Nr. 1, S. 235–236
- [168] Legin, A.; Rudnitskaya, A.; Vlasov, Y.; Di Natale, C.; Mazzone, E.; D'Amico, A.: Application of electronic tongue for qualitative and quantitative analysis of complex liquid media. *Sensors and Actuators B: Chemical* 65 (2000), Nr. 1-3, S. 232–234
- [169] Di Natale, C.; Paolesse, R.; Macagnano, A.; Mantini, A.; D'Amico, A.; Ubigli, M.; Legin, A.; Lvova, L.; Rudnitskaya, A.; Vlasov, Y.: Application of a combined artificial olfaction and taste system to the quantification of relevant compounds in red wine. *Sensors and Actuators B: Chemical* 69 (2000), Nr. 3, S. 342–347
- [170] Di Natale, C.; Paolesse, R.; Macagnano, A.; Mantini, A.; D'Amico, A.; Legin, A.; Lvova, L.; Rudnitskaya, A.; Vlasov, Y.: Electronic nose and electronic tongue integration for improved classification of clinical and

- food samples. *Sensors and Actuators B: Chemical* 64 (2000), Nr. 1-3, S. 15–21
- [171] Winquist, F.; Holmin, S.; Krantz-Rülcker, C.; Wide, P.; Lundström, I.: A hybrid electronic tongue. *Analytica Chimica Acta* 406 (2000), Nr. 2, S. 147–157
- [172] Rudnitskaya, A.; Ehlert, A.; Legin, A.; Vlasov, Y.; Büttgenbach, S.: Multisensor system on the basis of an array of non-specific chemical sensors and artificial neural networks for determination of inorganic pollutants in a model groundwater. *Talanta* 55 (2001), Nr. 2, S. 425–431
- [173] Legin, A.; Rudnitskaya, A.; Seleznev, B.; Vlasov, Y.: Recognition of liquid and flesh food using an 'electronic tongue'. *International Journal of Food Science and Technology* 37 (2002), S. 375–385
- [174] Goodhew, P.J.; Humphreys, J.; Beanland, R.: *Electron microscopy and analysis*. Taylor & Francis, London, 2001
- [175] Vermeulen, J.P.: New developments in FESEM technology. *Forschungsbericht Carl Zeiss SMT* (2006)
- [176] Chu, W.K.; Mayer, J.W.; Nicolet, M.A.: *Backscattering spectrometry*. Academic Press, New York, 1978
- [177] Brune, D.; Hellborg, R.; Whitlow, H.J.; Hunderi, O.: *Surface characterization*. Wiley-VCH, New York, 1997
- [178] Frey, H. (Hrsg.); Kienel, G. (Hrsg.): *Dünnschichttechnologie*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1987
- [179] Doolittle, L.R.: Algorithms for the rapid simulation of rutherford backscattering spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* B9 (1985), S. 344–351
- [180] Internetpräsenz der Firma Genplot <http://www.genplot.com>, 2006
- [181] Herrmann, D.: *Schichtdickenmessung*. R. Oldenbourg, München, 1993
- [182] Umezawa, Y.; Umezawa, K.; Sato, H.: Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: Recommended methods for reporting $K_{A,B}^{pot}$ values. *Pure and Applied Chemistry* 67 (1995), Nr. 3, S. 507–518
- [183] Ren, K.: Selectivity problems of membrane ion-selective electrodes. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 365 (1999), Nr. 5, S. 389–397

- [184] Lindner, E.; Toth, K.; Pungor, E.: Definition and determination of response time of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry* 58 (1986), Nr. 3, S. 469–479
- [185] Klein, M.: Characterization of ion-sensitive layer systems with a C(V) measurement method operating at constant capacitance. *Sensors and Actuators B* 1 (1990), S. 354–356
- [186] Schöning, M.J.; Wagner, T.; Wang, C.; Otto, R.; Yoshinobu, T.: Development of a handheld 16 channel pen-type LAPS for electrochemical sensing. *Sensors and Actuators B* 108 (2005), S. 808–814
- [187] Wagner, T.; Rao, C.; Klock, J.P.; Yoshinobu, T.; Otto, R.; Keusgen, M.; Schöning, M.J.: "LAPS Card"-A novel chip card-based light-addressable potentiometric sensor (LAPS). *Sensors and Actuators B* 118 (2006), Nr. 1-2, S. 33–40
- [188] Wagner, T.; Yoshinobu, T.; Rao, C.; Otto, R.; Schöning, M.J.: "All-in-one" solid-state device based on a light-addressable potentiometric sensor platform. *Sensors and Actuators B: Chemical* 117 (2006), Nr. 2, S. 472–479
- [189] Klock, J.P.; Moreno, L.; Bratov, A.; Huachupoma, S.; Xu, J.; Wagner, T.; Yoshinobu, T.; Ermolenko, Y.; Vlasov, Y.G.; Schöning, M.J.: PLD-prepared cadmium sensors based on chalcogenide glasses - IS-FET, LAPS and μ ISE semiconductor structures. *Sensors and Actuators B* 118 (2006), Nr. 1-2, S. 149–155
- [190] Yoshinobu, T.; Ecken, H.; Poghosian, A.; Simonis, A.; Iwasaki, H.; Lüth, H.; Schöning, M.J.: Constant-current-mode LAPS (CLAPS) for the detection of penicillin. *Electroanalysis* 13 (2001), Nr. 8-9, S. 733–736
- [191] Bratov, A.; Merlos, L.; Moreno, L.; Baldi, T.; Dominguez, C.: Chemical multi-sensor array with electrically isolated devices. In: *Digest of Technical Papers, Eurosensors XVIII, Rome, 2004*
- [192] Bott, A.W.: Electrochemical impedance spectroscopy using the BAS-Zahner IM6 and IM6e impedance analyzers. *Current Separations* 17 (1998), Nr. 2, S. 53–59
- [193] Madou, M.J.: *Fundamentals of microfabrication: The science of miniaturization*. CRC Press LLC, Boca Raton, 2002
- [194] Hilleringmann, U.: *Silizium-Halbleitertechnologie*. Teubner, Stuttgart, 2002

- [195] Wolfenbittel, R.; Wise, K.D.: Low-temperature silicon wafer-to-wafer bonding using gold at eutectic temperature. *Sensors and Actuators A* 43 (1994), S. 223–229
- [196] Bellucci, F.; Nicodemo, L.; Monetta, T.; Kloppers, M.J.; Latanision, R.M.: A study of corrosion initiation on polyimide coatings. *Corrosion Science* 33 (1992), Nr. 8, S. 1203–1226
- [197] Krassow, H.; Campabadal, F.; Lora-Tamayo, E.: Photolithographic packaging of silicon pressure sensors. *Sensors and Actuators A* 66 (1998), Nr. 1-3, S. 279–283
- [198] Eriksen, G.F.; Dyrbye, K.: Protective coatings in harsh environments. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 6 (1996), S. 55–57
- [199] de Reus, R.; Christensen, C.; Weichel, S.; Bouwstra, S.; Janting, J.; Eriksen, G.F.; Dyrbye, K.; Romedahl Brown, T.; Krog, J.P.; Sondergard Jensen, O.; Gravesen, P.: Reliability of industrial packaging for microsystems. *Microelectronics Reliability* 38 (1998), S. 1251–1260
- [200] Fakbender, F.; Schmitt, G.; Schöning, M.J.; Lüth, H.; Buß, G.; Schultze, J.W.: Optimization of passivation layers for corrosion protection of silicon-based microelectrode arrays. *Sensors and Actuators B* 68 (2000), S. 128–133
- [201] Fassbender, F.: *Erhöhung der Beständigkeit von Sensorchips gegen Elektrolytkontakt durch Passivierungsschichten mit verbesserter Barrierewirkung*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 2000
- [202] Lang, W.: Silicon microstructuring technology. *Materials Science and Engineering R* 17 (1996), S. 1–55
- [203] Lehmann, V.: *Electrochemistry of silicon*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- [204] Schubert, J.; Schöning, M.J.; Schmidt, C.; Siegert, M.; Mesters, S.; Zander, W.; Kordos, P.; Lüth, H.; Legin, A.; Mourzina, Y.G.; Seleznev, B.; Vlasov, Y.G.: Chalcogenide-based thin film sensors prepared by pulsed laser deposition technique. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 69 (1999), Nr. 7, S. 803–805
- [205] Schöning, M.J.; Mourzina, Y.G.; Schubert, J.; Zander, W.; Legin, A.; Vlasov, Y.G.; Lüth, H.: Can pulsed laser deposition serve as an advanced technique in fabricating chemical sensors? *Sensors and Actuators B: Chemical* 78 (2001), Nr. 1-3, S. 273–278

- [206] Schöning, M.J.; Schubert, J.; Klock, J.P.; Zander, W.; Mourzina, Y.G.; Legin, A.; Vlasov, Y.G.; Lüth, H.: Innovative thin film techniques for microfabricating electrochemical sensors. *Biocybernetics and Biomedical Engineering* 21 (2001), Nr. 4, S. 107–119
- [207] Klock, J.P.; Mourzina, Y.G.; Yoshinobu, T.; Schubert, J.; Schöning, M.J.: Chalkogenidglassensoren für die Schwermetallanalytik. In: ITG/GMA. (Hrsg.): *Sensoren und Messsysteme 2002*, VDI-Verlag, 2002, S. 395–398
- [208] Klock, J.P.; Schöning, M.J.; Mourzina, Y.G.; Schubert, J.; Ermolenko, Y.; Doll, T.: Inorganic thin-film sensor membranes with PLD-prepared chalcogenide glasses: Challenges and implementation. *Sensors* 4 (2004), Nr. 10, S. 156–162
- [209] Klock, J.P.; Mourzina, Y.G.; Schubert, J.; Ermolenko, Y.; Schöning, M.J.: Pulsed laser deposition: A tool for fabricating thin-film micro-sensors. *Biomedizinische Technik* 49 (2004), Nr. 2, S. 1032–1033
- [210] Klock, J.P.; Moreno, L.; Huachupoma, S.; Xu, J.; Wagner, T.; Bratov, A.; Doll, T.; Vlasov, Y.G.; Schöning, M.J.: Halbleiterbasierte Schwermetallsensorik auf der Basis von Chalkogenidgläsern für zukünftige "Lab on Chip"-Anwendungen. In: Gerlach, G. (Hrsg.); Kaden, H. (Hrsg.): *7. Dresdner Sensor-Symposium - Neue Herausforderungen und Anwendungen in der Sensortechnik*, TUDpress, Dresden, 2005, S. 221–224
- [211] Chrisey, D.B.; Hubler, G.K.: *Pulsed laser deposition of thin films*. John Wiley & Sons, INC. New York, 1994
- [212] Cheung, J.; Horwitz, J.: Pulsed laser deposition: history and laser-target interactions. *Materials Research Society Bulletin* 17 (1992), Nr. 2, S. 30–36
- [213] Saenger, K.L.: Pulsed laser deposition, Part I: A review of process characteristics and capabilities. *Processing of Advanced Materials* 3 (1993), S. 1–24
- [214] Saenger, K.L.: Pulsed laser deposition, Part II: A review of process mechanisms. *Processing of Advanced Materials* 3 (1993), S. 63–82
- [215] Ashfold, M.N.R.; Claeysens, F.; Fuge, G.M.; Henley, S.J.: Pulsed laser ablation and deposition of thin films. *Chemical Society Reviews* 33 (2004), Nr. 1, S. 23–31
- [216] Menz, W.; Mohr, J.; Paul, O.: *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005

- [217] Legin, A.V.; Vlasov, Y.G.; Rudnitskaya, A.M.; Bychkov, E.A.: Cross-sensitivity of chalcogenide glass sensors in solutions of heavy metal ions. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 34 (1996), Nr. 1-3, S. 456–461
- [218] Grünke, U.; Hartmann, P.: Ionenselektive Festkörpermembran-Elektroden - Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten. *Hermesdorfer Technische Mitteilungen* 18 (1978), Nr. 51, S. 1619–1654
- [219] Mourzina, Y.; Schöning, M.J.; Schubert, J.; Zander, W.; Legin, A.V.; Vlasov, Y.G.; Kordos, P.; Lüth, H.: A new thin-film Pb microsensor based on chalcogenide glasses. *Sensors and Actuators B: Chemical* 71 (2000), Nr. 1-2, S. 13–18
- [220] Persönliche Information von Dr. Yulia Mourzina
- [221] Mourzina, Y.G.; Schöning, M.J.; Schubert, J.; Zander, W.; Legin, A.V.; Vlasov, Y.G.; Lüth, H.: Copper, cadmium and thallium thin film sensors based on chalcogenide glasses. *Analytica Chimica Acta* 433 (2001), Nr. 1, S. 103–110
- [222] Persönliche Information von Dr. Andrey Ipatov
- [223] Wagner, T.; Rao, C.; Otto, R.; Yoshinobu, T.; Klock, J.P.; Schöning, M.J.: Chipkarten-basierter Multikanal lichtadressierbarer potentiometrischer Sensor für analytische Untersuchungen in flüssigen Medien. In: Gerlach, G. (Hrsg.); Kaden, H. (Hrsg.): *7. Dresdner Sensor-Symposium - Neue Herausforderungen und Anwendungen in der Sensortechnik*, TUDpress, Dresden, 2005, S. 11–14
- [224] Cali, C.; Foix, D.; Taillades, G.; Siebert, E.; Gonbeau, D.; Pradel, A.; Ribes, M.: Copper (II) selective electrode based on chalcogenide materials: study of the membrane/solution interface with electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Materials Science and Engineering C* 21 (2002), S. 3–8
- [225] Pejčić, B.; De Marco, R.: Impedance measurements of a chalcogenide membrane iron(III)-selective electrode in contact with aqueous electrolytes. *Electrochimica Acta* 49 (2004), Nr. 21, S. 3525–3543
- [226] Martinhon, P.T.; Carreno, J.; Sousa, C.R.; Barcia, O.E.; Mattos, O.R.: Electrochemical impedance spectroscopy of lead(II) ion-selective solid-state membranes. *Electrochimica Acta* 51 (2006), Nr. 15, S. 3022–3028
- [227] Vlasov, Y.G.; Bychkov, E.A.; Seleznev, B.L.: Compositional dependence of ionic conductivity and diffusion in mixed chalcogen Ag-containing glasses. *Solid State Ionics* 24 (1987), S. 179–187

- [228] Bychkov, E.: Tracer diffusion studies of ion-conducting chalcogenide glasses. *Solid State Ionics* 136-137 (2000), S. 1111–1118
- [229] Jorcin, J.B.; Orazem, M.E.; Pebere, N.; Tribollet, B.: CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 51 (2006), Nr. 8-9, S. 1473–1479
- [230] Fabry, P.; Laurent-Yvonnou, L.: The C-V method for characterizing ISFET or EOS devices with ion-sensitive membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 286 (1990), S. 23–40
- [231] Erbach, R.; Hoffmann, B.; Vogel, A.: Impedance spectroscopy on Si-based chemical sensors with Langmuir-Blodgett films. *Sensors and Actuators B* 4 (1991), S. 379–384
- [232] Wagner, T.; Maris, R.; Ackermann, H.J.; Otto, R.; Beging, S.; Poghosian, A.; Schöning, M.J.: Handheld measurement device for field-effect sensor structures. In: *Digest of technical papers Eurosensors XX, Göteborg (Sweden)*, 2006
- [233] Vlasov, Y.; Legin, A.; Rudnitskaya, A.: Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: Determination of heavy metal ions. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 44 (1997), Nr. 1-3, S. 532–537
- [234] Vlasov, Y.G.; Ermolenko, Y.E.; Legin, A.V.; Murzina, Y.G.: Multisensor systems for the analysis of industrial solutions. *Journal of Analytical Chemistry* 54 (1999), Nr. 5, S. 476–482
- [235] Näther, N.; Rolka, D.; Poghosian, A.; Koudelka-Hep, M.; Schöning, M.J.: Two microcell flow-injection analysis (FIA) platforms for capacitive silicon-based field-effect sensors. *Electrochimica Acta* 51 (2005), Nr. 5, S. 924–929
- [236] Poghosian, A.; Platen, J.; Schöning, M.J.: Towards self-aligned nanostructures by means of layer-expansion technique. *Electrochimica Acta* 51 (2005), S. 838–843
- [237] Platen, J.; Poghosian, A.; Schöning, M.J.: "Microstructured nanostructures"-nanostructuring by means of conventional photolithography and layer-expansion technique. *Sensors* 6 (2006), Nr. 4, S. 361–369
- [238] Poghosian, A.; Schumacher, K.; Kloock, J.P.; Rosenkranz, C.; Schultze, J.W.; Müller-Veggian, M.; Schöning, M.J.: Functional testing and characterisation of ISFETs on wafer level by means of a micro-droplet cell. *Sensors* 6 (2006), S. 397–404

- [239] Kloock, J.P.; Poghossian, A.; Schumacher, K.; Rosenkranz, C.; Schultze, J.W.; Müller-Veggian, M.; Schöning, M.J.: Funktionsprüfung und Charakterisierung von Ionensensitiven Feldeffekttransistoren (IS-FETs) auf Waferebene mittels Mikrotropfenzelle für den zukünftigen Einsatz in der Sensorproduktion. In: ITG/VDE/VDI. (Hrsg.): *Sensoren und Messsysteme 2006*, VDE-Verlag, 2006

Anhang A

Herstellen der Lösungen

Verwendete Chemikalien:

- Silbernitrat ($AgNO_3$), Merck (zur Analyse), $M = 169,87\text{ g/mol}$
- Blei(II)nitrat ($Pb(NO_3)_2$), Merck (zur Analyse), $M = 331,21\text{ g/mol}$
- Cadmiumnitrat ($Cd(NO_3)_2$), Merck (zur Analyse), $M = 308,47\text{ g/mol}$
- Calciumnitrat-Tetrahydrat ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), Fluka (zur Analyse), $M = 236,15\text{ g/mol}$
- Kupfer(II)nitrat-Hemipentahydrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$), Aldrich (ACS), $M = 223,546\text{ g/mol}$
- Thalliumnitrat ($TlNO_3$), Fluka, $M = 266,38\text{ g/mol}$
- Nickel(II)nitrat-Hexahydrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), Fluka (zur Analyse), $M = 290,81\text{ g/mol}$
- Kaliumnitrat (KNO_3), Merck (zur Analyse), $M = 101,11\text{ g/mol}$
- Salpetersäure 65% (HNO_3), KMF (zur Analyse), $M = 63,01\text{ g/mol}$
- Kaliumhydroxid (KOH), Merck (zur Analyse), $M = 56,11\text{ g/mol}$
- Quecksilbernitrat-Monohydrat ($Hg(NO_3)_2 \cdot 1H_2O$), Fluka (zur Analyse), $M = 342,62\text{ g/mol}$
- Zinknitrat ($Zn(NO_3)_2$), Merk (zur Analyse), $M = 261,44\text{ g/mol}$
- Calciumnitrat-Tetrahydrat ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), Fluka, $M = 236,15\text{ g/mol}$
- Eisen(II)sulfat-Heptahydrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), Merck (zur Analyse), $M = 278,02\text{ g/mol}$
- Eisen(III)nitrat-Nonahydrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) Merck (zur Analyse), $M = 404,00\text{ g/mol}$

Mit der folgenden Gleichung lässt sich das Volumen einer Substanz (z.B. Salpetersäure) berechnen, die zugeführt werden muss, um eine definierte Konzentration für das definierte Volumen zu erreichen. Mit der Konzentration c , dem herzustellenden Volumen V , der molaren Masse der Substanz M , der Reinheit r sowie der Dichte ϱ ergibt sich für das gesuchte Volumen V_x folgender Zusammenhang:

$$V_x = \frac{c \cdot V \cdot M}{r \cdot \varrho} \quad (\text{A.1})$$

Die einzuwiegende Masse m_x einer Substanz (z.B. Kaliumnitrat) die notwendig ist, um eine definierte Konzentration c für ein definiertes Volumen V zu erreichen, lässt sich nach folgender Formel berechnen:

$$m_x = \frac{c \cdot V \cdot M}{r} \quad (\text{A.2})$$

Anhang B

RCA-Reinigung

Die RCA-Reinigung wurde zur Reinigung der Wafer vor der jeweiligen Prozessierung der EIS-Strukturen nach folgendem Prozessprotokoll durchgeführt:

1. Schritt:

- 10 Minuten im Ultraschallbad in $H_2O : H_2O_2 : H_2SO_4$ im Verhältnis 5 : 1 : 1 bei $T=80\text{ }^{\circ}C$,
- 5 Minuten Spülen in deionisiertem Reinstwasser,
- 10 Sekunden in Ammoniumfluorid-Ätzlösung (AF-91-09-HF),
- 5 Minuten Spülen in deionisiertem Reinstwasser.

2. Schritt:

- 10 Minuten im Ultraschallbad in $H_2O : H_2O_2 : NH_4OH$ im Verhältnis 5 : 1 : 1 bei $T=80\text{ }^{\circ}C$,
- 5 Minuten Spülen in deionisiertem Reinstwasser,
- 10 Sekunden in Ammoniumfluorid-Ätzlösung (AF-91-09-HF),
- 5 Minuten Spülen in deionisiertem Reinstwasser.

3. Schritt:

- 10 Minuten im Ultraschallbad in $H_2O : H_2O_2 : HCl$ im Verhältnis 5 : 1 : 1 bei $T=80\text{ }^{\circ}C$,
- 5 Minuten Spülen in deionisiertem Reinstwasser,
- 10 Sekunden in Ammoniumfluorid-Ätzlösung (AF-91-09-HF),
- 5 Minuten Spülen in deionisiertem Reinstwasser.

4. Abschließende Trocknung:

- Trockenschleudern der Wafer im "Rinser-Dryer" der Firma Semi-tool.

Die einzelnen Prozessschritte dienen folgendem Zweck:

Zu Beginn der Reinigungsprozedur durchlaufen die Wafer ein Bad mit $H_2O : H_2O_2 : H_2SO_4$ -Lösung (siehe Schritt 1). Dieser Schritt dient der Entfernung anorganischer Verunreinigungen durch Afoxidieren. Zur Entfernung von unlöslichen organischen Verunreinigungen durchlaufen die Wafer das Bad mit $H_2O : H_2O_2 : NH_4OH$ -Lösung (siehe Schritt 2). In Schritt 3 durchlaufen die Wafer ein Bad mit $H_2O : H_2O_2 : HCl$ -Lösung zur Reinigung von ionischen Kontaminationen oder zur Reinigung von Schwermetallrückständen. Der jeweilige Zwischenschritt in Ammoniumfluorid-Ätzlösung dient der Entfernung des natürlichen Oberflächenoxids sowie der Entfernung des durch Luftblasen generierten Oxids.

Achtung!

Bei der Durchführung der RCA-Reinigung sind die Sicherheitsvorschriften im Umgang mit Säuren, Laugen und das Arbeiten mit HF strengstens zu beachten!

Anhang C

Herstellung der Sensorarraystrukturen

1. Vorbereitung der Wafer:

- Reinigung der Wafer 30 Sekunden in Ammoniumfluorid-Ätzlösung (AF-91-09-HF),
- Thermische Nassoxidation von 500 nm SiO_2 .

2. Belichtung mit 1. Maske:

- 5 Minuten Dehydrierung der Wafer bei $T=180\text{ }^\circ\text{C}$ auf der Heizplatte,
- Haftvermittler HMDS mittels spin-coating aufbringen, 20 Sekunden einwirken lassen, dann bei 4000 min^{-1} aufschleudern,
- Photolack AZ 5214E (Fa. Clariant) bei 4000 min^{-1} mittels spin-coating Prozess aufschleudern,
- Aushärten des Photolacks für 5 Minuten bei $T=90\text{ }^\circ\text{C}$ auf der Heizplatte,
- Belichtung mit 1. Maske zur Herstellung der Elektroden- und Bondpad-Strukturen mit 6 Sekunden bei 7 mW Belichterleistung im "Hard contact"-Modus,
- Entwicklung des Photolacks in Entwickler AZ 326 MIF (Fa. Clariant) unverdünnt oder 1:1 Verdünnung mit deionisiertem Reinstwasser. Entwicklungszeit 60 Sekunden,
- 5 Minuten spülen in deionisiertem Reinstwasser.

3. Tiefenätzung ins SiO_2 :

- 4 Minuten Grabenätzung mit Ammoniumfluorid-Ätzlösung (AF-91-09-HF) bei $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ im Ultraschallbad (mittlere Stufe), Ätzrate: $\sim 75\text{ nm/min}$. Es ergibt sich eine Tiefe von 300 nm .

4. Herstellung der Metallschichten für die Elektroden:

- Metallisierung:
Zu Beginn 30 Sekunden Ar-Sputtern, dann $Ti : Pt : Au$ mit einer Schichtdicke von $15\text{ nm} : 30\text{ nm} : 250\text{ nm}$ aufdampfen,
- Lift-off Prozess:
10 Minuten Wafer in Aceton geben (ohne Ultraschall),
5 Minuten Wafer in frisches Aceton geben,
5 Minuten Wafer in 2-Propanol geben,
5 Minuten Wafer in frisches 2-Propanol geben,
Wafer reinigen und trocknen.

5. Belichtung mit 2. Maske:

- 5 Minuten Dehydrierung der Wafer bei $T=180\text{ }^{\circ}C$ auf der Heizplatte,
- Haftvermittler HMDS mittels spin-coating aufbringen, 20 Sekunden einwirken lassen, dann bei 4000 min^{-1} aufschleudern,
- Photolack AZ 5214E (Fa. Clariant) bei 4000 min^{-1} mittels spin-coating Prozess aufschleudern,
- Aushärten des Photolacks für 5 Minuten bei $T=90\text{ }^{\circ}C$ auf der Heizplatte,
- Belichtung mit 1. Maske zur Herstellung der Elektroden- und Bondpad-Strukturen mit 6 Sekunden bei 7 mW Belichterleistung im "Hard contact"-Modus,
- Entwicklung des Photolacks in Entwickler AZ 326 MIF (Fa. Clariant) unverdünnt oder 1:1 Verdünnung mit deionisiertem Reinstwasser. Entwicklungszeit 60 Sekunden,
- 5 Minuten spülen in deionisiertem Reinstwasser.

6. Tiefenätzung ins SiO_2

- 4 Minuten Grabenätzung mit Ammoniumfluorid-Ätzlösung (AF-91-09-HF) bei $T=25\text{ }^{\circ}C$ im Ultraschallbad (mittlere Stufe), Ätzrate: $\sim 75\text{ nm/min}$. Es ergibt sich eine Tiefe von 300 nm .

7. Herstellung der Metallschichten für die Temperatursensoren:

- Metallisierung:
Zu Beginn 30 Sekunden Ar-Sputtern, dann $Ti : Pt$ mit einer Schichtdicke von $15\text{ nm} : 200\text{ nm}$ aufdampfen,
- Lift-off Prozess:
10 Minuten Wafer in Aceton geben (ohne Ultraschall),
5 Minuten Wafer in frisches Aceton geben,

- 5 Minuten Wafer in 2-Propanol geben,
- 5 Minuten Wafer in frisches 2-Propanol geben,
- Wafer reinigen und trocknen.

8. Herstellung der anorganischen Passivierungsschicht mittels PECVD-Prozess:

- Aufbringen der ONO-Passivierungsschicht mittels PECVD:
 Programm 1: SiO_2 , Rate: $\sim 60 \text{ nm/min.}$, Schichtdicke: 140 nm ,
 Programm 4: Si_3N_4 , Rate: $\sim 10 \text{ nm/min.}$, Schichtdicke: 510 nm ,
 Programm 1: SiO_2 , Rate: $\sim 60 \text{ nm/min.}$, Schichtdicke: 150 nm ,
 (Substrattemperatur: 300°C , Prozessdruck: 2 mbar).

9. Belichtung mit 3. Maske und Umkehrprozess:

- Photolack AZ 5214E (Fa. Clariant) bei 4000 min^{-1} mittels spin-coating Prozess aufschleudern,
- Aushärten des Photolacks für 5 Minuten bei $T=90^\circ\text{C}$ auf der Heizplatte,
- Belichtung mit 3. Maske zur Öffnung der Elektroden- und Bondpad-Strukturen mit 6 Sekunden bei 7 mW Leistung der Belichterlampe im "Hard contact"-Modus,
- Start des Umkehrprozesses: Photolack 120 Sekunden bei $T=115^\circ\text{C}$ auf Heizplatte vorhärten,
- Flutbelichtung mit "Dummy-Maske" 20 Sekunden bei 7 mW Belichterleistung im "Soft contact"-Modus,
- Entwicklung des Photolacks in Entwickler AZ 326 MIF (Fa. Clariant) unverdünnt oder 1:1 Verdünnung mit deionisiertem Reinstwasser. Entwicklungszeit 75 Sekunden,
- 5 Minuten spülen in deionisiertem Reinstwasser,
- 10 Minuten aushärten des Photolacks bei $T=115^\circ\text{C}$ auf der Heizplatte.

10. Öffnen der Elektroden- und Bondpad-Strukturen mittels RIE:

- Programm $\text{Ri} - \text{SiO}_2 - \text{Test}$:
 1. Schritt: Entfernung der Photolackreste mit O_2 -Plasma,
 2. Schritt: Ätzung von SiO_2 und Si_3N_4 (Ätzrate: $\sim 40 \text{ nm/min.}$),
 Dauer: $\sim 20 \text{ Minuten}$,
 3. Schritt: Nachätzen und Photolack entfernen mit O_2 -Plasma.

11. Endkontrolle (Mikroskopie und Schichtdickenmessung)

